

Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen von funktionalisierten Alkinen mit 1,3-Dienen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Steffen Lüers

aus München

Marburg/Lahn 2004

Vom Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 07.04.2004 angenommen

Erstgutachter: Prof. Dr. Gerhard Hilt

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Schrader

Tag der mündlichen Prüfung am 15.04.2004

Erklärung

ich versichere, dass ich meine Dissertation

Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen von funktionalisierten Alkinen mit 1,3-Dienen

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder in einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszweck gedient.

Marburg, 24.03.2004

(Steffen Lüers)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2001 bis März 2004 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gerhard Hilt am Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg und an der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Ludwig-Maximilians Universität, München angefertigt.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Gerhard Hilt für die interessante Themenstellung und die hervorragende Betreuung während der Arbeit.

Für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Schrader bedanken. Ebenso geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Martin Bröring und Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger für ihre Bereitschaft sich als Prüfer zur Verfügung zu stellen.

Auch möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Paul Knochel für seine großzügige Unterstützung meiner Arbeit in München bedanken.

Meinem Laborkollegen Patrick Bolze danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Auch bedanke ich mich bei den anderen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Hilt, Iris Kieltsch, Sabrina Morneweg, Phillip Schorr, Fabrizio Galbiati, Wilfried Hess, Christoph Hengst, Frank Schmidt und Tobias Korn für viele anregende Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Für die sorgfältige Vermessung meiner Proben danke ich allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen im Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg und an der Fakultät für Chemie und Pharmazie an der Ludwig-Maximilians Universität, München. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Kurt Polborn sowie Herrn Dr. Klaus Harms für die Durchführung und Lösung meiner Röntgenstrukturanalysen und bei den Mitarbeitern der Massenspektroskopie im Fachbereich Pharmazie der Phillips-Universität Marburg für die bevorzugte Vermessung meiner empfindlichen Substanzen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und bei meinen Freunden bedanken. Ohne sie wäre mein Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Steffen Lüers
Anschrift:	Sachsenring 16 35041 Marburg
geboren am:	09.07.1975
Geburtsort:	München
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Ausbildung

Sept. 1982 - Juli 1986	Grundschule in Unterhaching
Sept. 1986 - Juni 1995	Asam-Gymnasium in München
Nov. 1995 - Mai 2000	Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Juni 2000 - Jan. 2001	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Hilt in München Thema: Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrovinylisierung von 1,3-Dienen mit funktionalisierten Alkenen
Jan. 2001	Studiumsabschluss als Diplomchemiker
seit Feb. 2001	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Hilt in München und Marburg Thema: Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen von funktionalisierten Alkinen mit 1,3-Dienen

Marburg, 24.03.2004

Im Rahmen dieser Arbeit sind bisher folgende Veröffentlichungen erschienen:

G. Hilt, S. Lüers, F. Schmidt, *Synthesis* **2004**, 634.

Cobalt(I)-catalysed Diels-Alder, 1,4-Hydrovinylation and 1,4-Hydrosilylation Reactions of Non-Activated Starting Materials on a Large Scale.

G. Hilt, S. Lüers, K. Harms, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 624-630.

The First Broad Application of Alkynyl Sulfides as Dienophiles in Cobalt(I)-catalyzed Diels-Alder Reactions.

G. Hilt, S. Lüers, *Synthesis* **2003**, 1784-1786.

Alkynyl Sulfides as Dienophiles in Cobalt-Catalysed Diels-Alder Reactions.

G. Hilt, S. Lüers, K. Polborn, *Isr. J. Chem.* **2001**, 41, 317-327.

Noyori, Sharpless, Kagan – Wolf-prize issue.

Synthesis of Polycyclic Polyfunctionalized Carbocycles by a Cobalt(I)-Initiated Tandem Diels-Alder Reaction Sequence.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	3
1.1	Die Diels-Alder-Reaktion	3
1.2	Übergangsmetall-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen	5
1.3	Kobalt-katalysierte Homo-Diels-Alder-Reaktionen	7
1.4	Das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink	9
1.5	Domino-Diels-Alder-Reaktionen	12
1.6	Diels-Alder-Allylierungs – Domino-Reaktionssequenzen	15
1.7	Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrovinylierungen	16
1.8	Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion und der 1,4-Hydrovinylierung	17
2	Aufgabenstellung	21
B	Ergebnisse und Diskussion	25
1	Domino-Diels-Alder-Reaktionen mit nicht aktivierten 1,3-Eninen	27
1.1	Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktionen	27
1.2	Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen	36
2	Vierkomponenten Domino-Reaktionen mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen	46
2.1	Durchführung der neutralen Diels-Alder-Reaktion mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen	46
2.2	Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienylpinakolboronestern	47

2.3	Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienyltrifluorboraten	53
3	Weitere 1,3-Enine als Substrate in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion	55
4	Halogen-funktionalisierte Alkine als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen	57
5	Alkynylarylsulfide als Dienophile in neutralen Diels-Alder-Reaktionen	60
5.1	Herstellung der Alkynylarylsulfide	60
5.2	Synthese von Thioenolethern durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen	64
5.3	Synthese von polysubstituierten, polyfunktionalisierten Diarylsulfiden durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen	67
6	Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen	86
7	Untersuchungen an weiteren 1,3-Dienen und Dienophilen in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen	90
7.1	Untersuchungen an weiteren 1,3-Dienen	90
7.2	Untersuchungen von weiteren funktionalisierten Alkinen	91
7.3	Durchführung von Kobalt(I)-katalysierten Reaktionen mit Allenen	93
8	Kobalt(I)-katalysierte Reaktionen mit Methylencyclopropan-Derivaten	95
9	Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungen	98
10	Kobalt(I)-katalysierte Cyclotrimerisierungen	105
11	Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-, 1,4-Hydrovinylierungs- und 1,4-Hydrosilylierungs-Reaktionen im größeren Maßstab	108
12	Zusammenfassung und Ausblick	113
C	Experimenteller Teil	119
1	Allgemeines	121
2	Analytik	122
3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	123

4	Domino-Diels-Alder-Reaktionen mit nicht aktivierten 1,3-Eninen	126
4.1	Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktionen	126
4.2	Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen	132
5	Vierkomponenten Domino-Reaktionen mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen	145
5.1	Synthese der Alkynyl-Boronester	145
5.2	Durchführung der neutralen Diels-Alder-Reaktion mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen	146
5.3	Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienylpinakolboronestern	148
5.4	Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienyltrifluorboraten	153
6	Alkynylarylsulfide als Dienophile in neutralen Diels-Alder-Reaktionen	155
6.1	Herstellung der Alkynylarylsulfide	155
6.2	Synthese von Thioenolethern durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen	165
6.3	Synthese von Diarylsulfiden durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen	168
7	Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen	196
7.1	Herstellung der Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone	196
7.2	Synthese von Diarylsulfoxiden und Diarylsulfonen durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen	198
8	Kobalt(I)-katalysierte Reaktionen mit Methylencyclopropan-Derivaten	201
9	Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungen	204
10	Kobalt(I)-katalysierte Cyclotrimerisierungen	206
11	Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-, 1,4-Hydrovinylierungs- und 1,4-Hydrosilylierungs-Reaktionen im größeren Maßstab	207

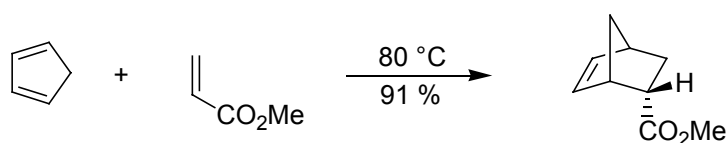
D	Anhang	213
1	Abkürzungen	215
2	Kristallographische Daten	216
2.1	Kristallographische Daten von 1,2,3,3a,3b,6,8,8a-Octahydro-7-methyl-2,3,8-methenocyclopenta[<i>a</i>]inden-4,4,5,5-tetracarbonitril (32)	216
2.2	Kristallographische Daten von (<i>cis,cis</i>)-3a,4,5b,6,7,8,8a,9,9a,9b-Decahydro-5-methyl-2-phenyl-6,7,9-metheno-1 <i>H</i> -pentaleno[2,1- <i>e</i>]isoindol-1,3-dion (33a)	221
2.3	Kristallographische Daten von (<i>trans,cis,trans</i>)-3a,3b,4,5,6,7,7c,8,9,10,10a,11,11a,11b-Tetradecahydro-8,9,11-metheno-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>e</i>]pentaleno[1,2- <i>g</i>]isoindol-1,3(2 <i>H</i>)dion (37a)	227
2.4	Kristallographische Daten von (<i>cis,cis,cis</i>)-3a,3b,4,5,6,7,7c,8,9,10,10a,11,11a,11b-Tetradecahydro-8,9,11-metheno-2-phenyl-1 <i>H</i> -benzo[<i>e</i>]pentaleno[1,2- <i>g</i>]isoindol-1,3(2 <i>H</i>)dion (37b)	234
2.5	Kristallographische Daten 7,8,10-Metheno-4,6-dimethyl-3,5,6b,7,8,9,9a,10,10a,10b-decahydropentaleno[2,1- <i>a</i>]naphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril (39)	241
2.6	Kristallographische Daten von 2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-decahydro-9,9,10,10-phenanthrentetracarbonitril (56)	247
2.7	Kristallographische Daten von 4-Methyl-2-((2,4,6-trimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (84I)	253
3	Literaturverzeichnis und Anmerkungen	258

A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

1.1 Die Diels-Alder-Reaktion

Bei der Diels-Alder-Reaktion bildet sich durch Addition eines Alkens oder Alkins an ein 1,3-Dien ein Cyclohexen-Derivat. Ein typisches Beispiel hierfür ist in Schema 1 angegeben.¹ Es handelt sich hierbei um eine [4 + 2]-Cycloaddition. Die Alken- bzw. Alkin-Komponente wird in der Diels-Alder-Reaktion auch als Dienophil bezeichnet.



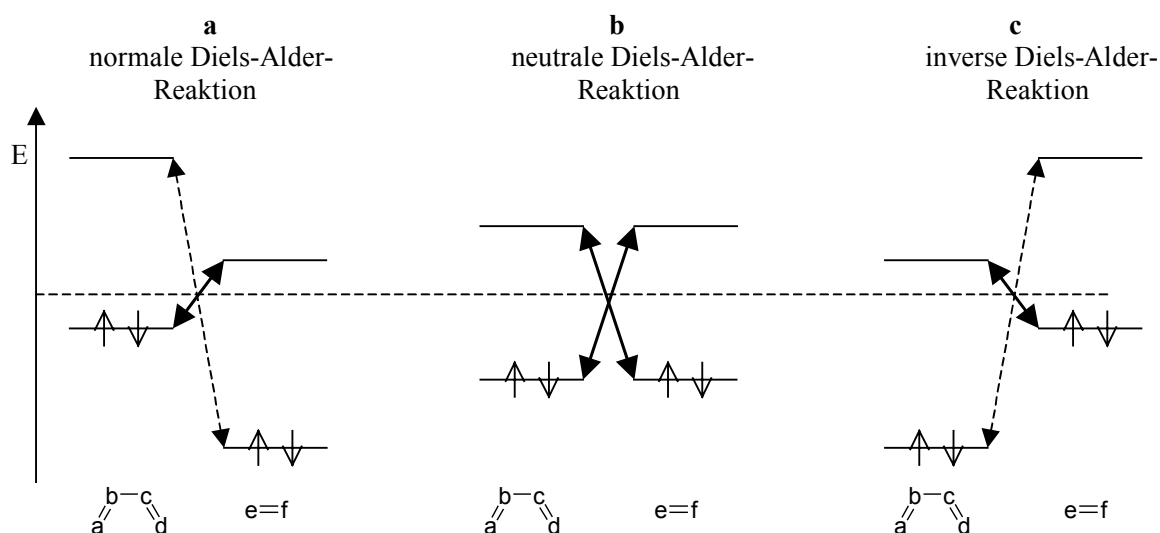
Schema 1 Typisches Beispiel für eine *endo*-selektive Diels-Alder-Reaktion mit normalen Elektronenbedarf

Die Diels-Alder-Reaktion weist folgende Kennzeichen auf:²

- Die Reaktion verläuft im allgemeinen *konzertiert* über einen cyclischen, pseudoaromatischen 6 π -Elektronen-Übergangszustand.
- Die Addition verläuft *stereospezifisch* unter *cis*-Anlagerung. Das bedeutet, dass die Stereochemie in der Dien- und Dienophil-Komponente erhalten bleibt.
- Cyclische Diene befolgen häufig die *endo-Regel*, die besagt, dass bevorzugt das thermodynamisch instabilere Stereoisomer, bei dem die Substituenten *trans* zur kürzeren Brücke stehen, gebildet wird (Schema 1).
- Unsymmetrische Edukte vereinigen sich *regio- und stereoselektiv* zum Cycloaddukt.

Aufgrund dieser Vorteile hat sich die Diels-Alder-Reaktion zu einer der wichtigsten Reaktionen in der organischen Chemie entwickelt, um C-C-Bindungen zu knüpfen.³

Für die mechanistische Betrachtung der Diels-Alder-Reaktion hat sich das Grenzorbital-(FMO)-Modell bewährt. Bezüglich der Elektronenverteilung in den Reaktionspartnern können Diels-Alder-Reaktionen mit normalen, neutralen und inversen Elektronenbedarf unterschieden werden (Schema 2).²



Schema 2 Typen von Diels-Alder-Reaktionen nach dem Grenzorbital-Modell

Die normale Diels-Alder-Reaktion ist hierbei der häufigste Fall und wurde am intensivsten untersucht. Hier reagiert ein elektronenreiches 1,3-Dien mit einem elektronenarmen Dienophil. Ein typisches Beispiel ist in Schema 1 gezeigt. Da elektronenreiche Verbindungen ein energetisch hochliegendes HOMO und elektronenarme Verbindungen ein energetisch tief liegendes LUMO besitzen, wird die Geschwindigkeit dieser Reaktion näherungsweise vom Abstand $\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ bestimmt (Schema 2, a). Bei der neutralen Diels-Alder-Reaktion haben das 1,3-Dien und das Dienophil etwa den gleichen Elektronenbedarf. Deshalb sind die Abstände $\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ und $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} - \text{LUMO}_{\text{Dien}}$ etwa gleich groß und beide müssen bezüglich der Reaktivität berücksichtigt werden (Schema 2, b). Bei der inversen Diels-Alder-Reaktion reagiert ein elektronenarmes 1,3-Dien mit einem elektronenreichen Dienophil. Deshalb ist der Abstand $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} - \text{LUMO}_{\text{Dien}}$ für diese Reaktion geschwindigkeitsbestimmend (Schema 2, c).

Wie anhand Schema 2 zu erkennen ist, ist im Fall der normalen Diels-Alder-Reaktion und im Fall der inversen Diels-Alder-Reaktion der Abstand $\text{HOMO}_{\text{Dien}} - \text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ bzw. der Abstand $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}} - \text{LUMO}_{\text{Dien}}$ gering. Demzufolge besitzen diese Reaktionen eine relativ niedrige Aktivierungsenergie und können meistens problemlos durchgeführt werden. Auch die Aktivierung mit Lewis-Säuren ist möglich, die zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und zu einer Verbesserung der Stereoselektivität, der *endo*-Selektivität und der Regio-selektivität führt.⁴ Dagegen ist im Fall der neutralen Diels-Alder-Reaktion der HOMO - LUMO Abstand zwischen den Reaktionskomponenten groß. Wegen der hohen Aktivierungsenergie sind derartige Reaktionen schwierig durchzuführen. Es sind im allgemeinen drastische Reaktionsbedingungen notwendig, um neutrale Diels-Alder-

Reaktionen thermisch ohne Katalysator durchzuführen.⁵ Jedoch laufen bei den erforderlichen hohen Temperaturen häufig Nebenreaktionen ab, z.B. die Polymerisation der Startmaterialien.

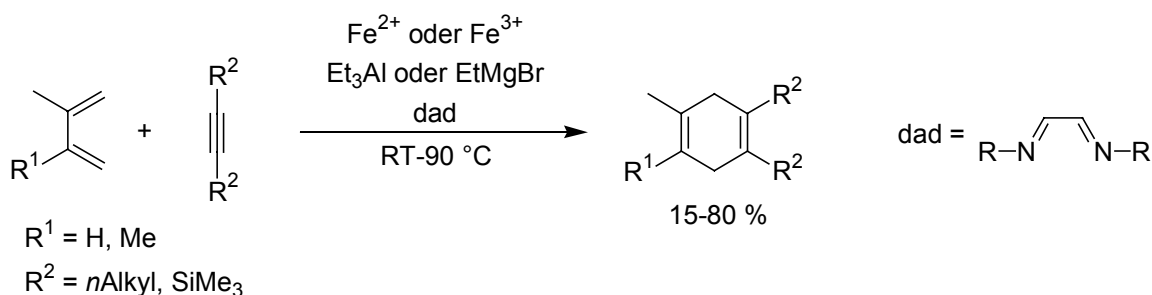
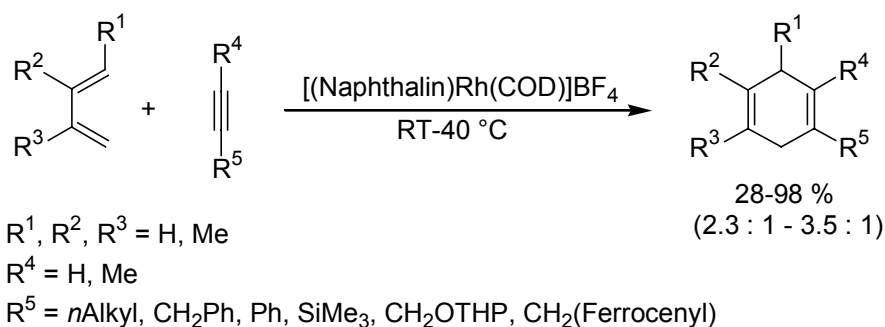
1.2 Übergangsmetall-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Wie gerade erwähnt ist die thermische Durchführung von Diels-Alder-Reaktionen mit neutralem Elektronenbedarf schwierig. Auch ist hier eine Aktivierung mit Lewis-Säuren nicht möglich, da keine aktivierende Gruppe, die mit der Lewis-Säure eine Wechselwirkung eingehen kann, vorhanden ist. Das Problem kann gelöst werden, indem neutrale Diels-Alder-Reaktionen unter Übergangsmetall-Katalyse durchgeführt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit einer Reaktionsdurchführung unter milderen Bedingungen. Während thermische Diels-Alder-Reaktionen meistens konzertiert ablaufen, finden Übergangsmetall-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen stufenweise am Übergangsmetall-Zentrum statt (siehe Kap. 1.8).⁶ In der Literatur sind Fe-,⁷ Rh-,⁸ Ni-,⁹ Pd-,¹⁰ und Ti-Katalysatoren¹¹ beschrieben, auf die im folgenden näher eingegangen wird.

Neutrale Diels-Alder-Reaktionen mit Alkinen

Arbeiten von *tom Dieck*^{7c,d} zeigten die Möglichkeit der Eisen-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion zwischen einfachen 1,3-Dienen und internen Alkinen (Schema 3). Als Katalysator wird eine niedervalente Eisenspezies („Fe⁰(dad)“) verwendet, die in situ aus Fe(II)- oder Fe(III)-Salzen durch Reduktion mit Et₃Al oder EtMgCl in Gegenwart eines Diazadien-(dad)-Liganden gebildet wird. Beim Einsatz von internen Alkinen entstehen die Diels-Alder-Produkte in mäßigen bis guten Ausbeuten. Die Ausbeuten und Selektivitäten hängen hierbei vom Substituent (R) am dad-Ligand ab. Dagegen reagieren terminale Alkine nicht zu den [4 + 2]-Cycloaddukten, sondern zu den Cyclotrimerisierungsprodukten.

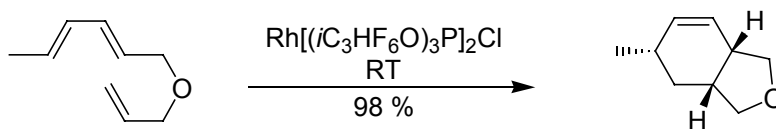
Arbeiten von *Chung*^{8g} zeigten, dass der kationische Rhodium-Komplex [(Naphthalin)Rh(COD)]BF₄ intermolekulare und intramolekulare neutrale Diels-Alder-Reaktion zwischen nicht aktivierten 1,3-Dienen und nicht aktivierten Alkinen effektiv katalysiert (Schema 4). Es können hierbei terminale und interne Alkine verwendet werden. Jedoch werden beim Einsatz von unsymmetrischen Dienen nur mäßige Regioselektivitäten beobachtet.

**Schema 3** Eisen-katalysierte Diels-Alder-Reaktion nach *tom Dieck***Schema 4** Rhodium-katalysierte Diels-Alder-Reaktion nach *Chung*

Ebenso kann der kationische Rhodium-Komplex $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ als Katalysator in Diels-Alder-Reaktionen verwendet werden.^{8a} Die Anwendungsbreite dieses Katalysators ist jedoch beschränkt. Neben kationischen Rhodium-Komplexen katalysieren auch die neutralen Rhodium(I)-Komplexe $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ und $\text{Rh}[\text{P}(\text{iC}_3\text{HF}_6)_3]_2\text{Cl}$ Diels-Alder-Reaktionen.^{8b,c}

Neutrale Diels-Alder-Reaktionen mit Alkenen

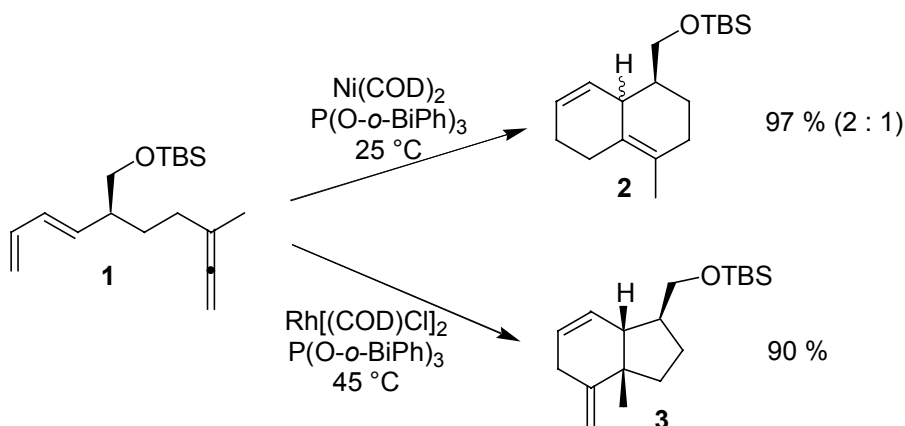
Livinghouse^{8b} zeigte den Vorteil der Übergangsmetall-katalysierten intramolekularen Diels-Alder-Reaktion. Dabei benutzte er die neutralen Rhodium(I)-Komplexe $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ oder $\text{Rh}[\text{P}(\text{iC}_3\text{HF}_6)_3]_2\text{Cl}$. Neben terminalen und internen Alkinen ist auch die Verwendung von nicht aktivierten Alkenen als Dienophil-Komponente möglich (Schema 5). Das ist eines der wenigen Beispiele für eine Übergangsmetall-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion zwischen einem nicht aktivierten 1,3-Dien und einem nicht aktivierten Alken. Mit der Verwendung von chiralen Bisphosphin-Liganden konnten auch asymmetrische Varianten der intramolekularen Diels-Alder-Reaktion entwickelt werden.^{8d,f}



Schema 5 Rhodium-katalysierte intramolekulare Diels-Alder-Reaktion nach *Livinghouse*

Neutrale Diels-Alder-Reaktionen mit Allenen

Neben Alkinen und Alkenen ist auch die Verwendung von nicht aktivierten Allenen als Dieno-phile in Übergangsmetall-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen beschrieben. So untersuchte *Wender*^{8e} die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion des Allens **1** (Schema 6). Er fand heraus, dass unter Nickel-Katalyse die Dien-Einheit chemoselektiv an das terminale π -System der Allen-Einheit addiert. Die Cycloaddukte **2** wurden als Diastereomergemisch erhalten. Interessanterweise findet die Cycloaddition unter Rhodium-Katalyse an dem internen π -System der Allen-Einheit statt. Dabei wurde chemoselektiv und diastereoselektiv das Cycloaddukt **3** in guter Ausbeute erhalten.

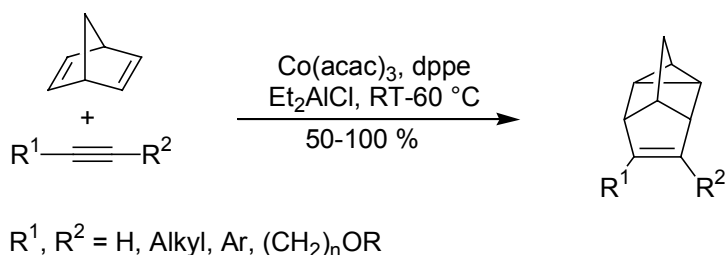


Schema 6 Nickel- und Rhodium-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen nach *Wender*

1.3 Kobalt-katalysierte Homo-Diels-Alder-Reaktionen

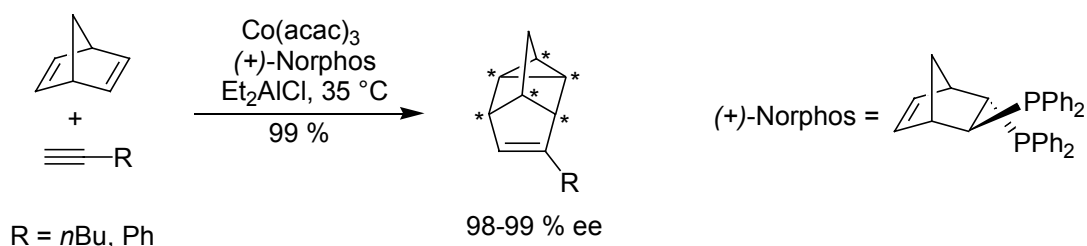
Die Homo-Diels-Alder-Reaktion ist eine $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition, bei der polycyclische, gespannte Systeme generiert werden. Die bekanntesten Beispiele sind die Reaktionen zwischen Norbornadien und Alkenen bzw. Alkinen, bei denen tetracyclische Deltacyclin-Derivate gebildet werden. Hierbei reagieren elektronenarme Alkene unter thermischen Bedingungen mäßig. Es wurde jedoch entdeckt, dass niedervalente Nickel-Verbindungen die

Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und elektronenarmen Alkenen effektiv katalysieren.¹² Dagegen sind niedervalente Kobalt-Verbindungen für die analoge Reaktion mit nicht aktivierten Alkinen geeignet (Schema 7), worauf im folgenden näher eingegangen wird.



Schema 7 Kobalt-katalysierte Homo-Diels-Alder-Reaktion nach *Lautens*

Die katalytisch aktive niedervalente Kobalt-Spezies wird in situ durch Reduktion eines Co^{II} - oder Co^{III} -Salzes in Gegenwart eines Phosphin-Liganden gebildet. So verwenden *Lyons*¹³ und *Lautens*¹⁴ ein System aus $\text{Co}(\text{acac})_3$, dppe und Et_2AlCl (Schema 7) und *Duan*¹⁵ ein System aus CoI_2 , PPh_3 und Zink. *Binger*¹⁶ behauptet hingegen, dass die Reaktion auch in Abwesenheit eines Reduktionsmittels durchgeführt werden kann. Er verwendet ein System aus CoI_2 , PPh_3 und ZnI_2 , bei dem der aktive Katalysator vermutlich die kationische Kobalt(II)-Verbindung $[\text{CoI}(\text{PPh}_3)_2]^+$ oder $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ ist. Obwohl die Reaktivität von substituierten Norbornadienen deutlich verringert ist, sind auch Homo-Diels-Alder-Reaktionen zwischen diesen Derivaten und nicht aktivierten Alkinen beschrieben.^{14d} Ebenso sind intramolekulare Varianten der Homo-Diels-Alder-Reaktion bekannt.^{14c,d} Mit dem Einsatz von chiralen Phosphinen wurden auch enantioselektive Varianten der Homo-Diels-Alder-Reaktion entwickelt (Schema 8).^{14d,17}

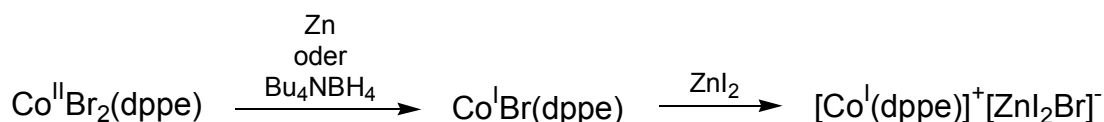


Schema 8 Enantioselektive Homo-Diels-Alder-Reaktion nach *Brunner*^{17c}

1.4 Das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink

Die oben aufgeführten, repräsentativen Beispiele haben die Möglichkeit von Übergangsmetall-katalysierten Homo- und neutralen Diels-Alder-Reaktionen gezeigt. Jedoch ist die Anwendungsbreite dieser Reaktionen bisher beschränkt. Beispielsweise akzeptieren der *tom Dieck*^{7c,d} und der *Lyons*-Katalysator¹³ nur eine beschränkte Anzahl an funktionellen Gruppen, da bei diesen Et_2AlCl als Cokatalysator verwendet wird. Ein Durchbruch gelang *Hilt* mit der Entwicklung des Katalysatorsystems $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 , das Homo-Diels-Alder-Reaktionen, $[4 + 2 + 2]$ -Cycloadditionen, neutrale Diels-Alder-Reaktionen und 1,4-Hydrovinylierungen katalysiert, was im folgenden näher diskutiert wird. Da die milde Lewis-Säure ZnI_2 und das milde Reduktionsmittel Bu_4NBH_4 als Cokatalysatoren verwendet werden, akzeptiert das System eine ganze Reihe an funktionellen Gruppen. In einer Serie von Testreaktionen stellte *Hilt* fest, dass die höchste Reaktivität bei einem Verhältnis $\text{CoBr}_2(\text{dppe}) : \text{ZnI}_2 = 1 : 3$ vorliegt.¹⁸ In Abwesenheit von ZnI_2 findet keine Reaktion statt. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass Bu_4NBH_4 durch das noch mildere Reduktionsmittel Zink ersetzt werden kann.¹⁹ Damit steht ein Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink) zur Verfügung, das noch mehr funktionelle Gruppen toleriert.

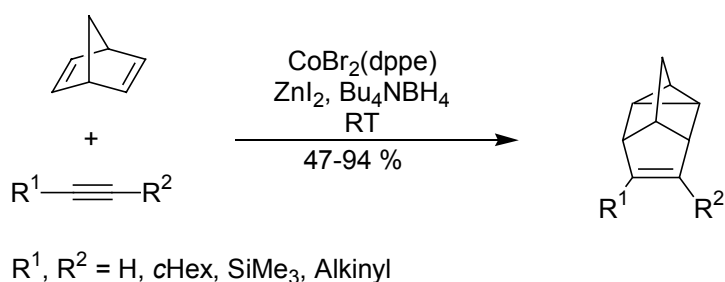
Der aktive Katalysator ist vermutlich die in situ gebildete kationische Kobalt(I)-Spezies $[\text{Co}(\text{dppe})]^+$. Zunächst wird wahrscheinlich der Kobalt(II)-Komplex $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ durch Bu_4NBH_4 oder Zink zum Kobalt(I)-Komplex $\text{CoBr}(\text{dppe})$ reduziert, in Analogie wie es für die Synthese von $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ beschrieben ist.²⁰ Im zweiten Schritt kann die Lewis-Säure ZnI_2 das Bromid vom Kobalt abstrahieren, wobei die aktive kationische Kobalt(I)-Spezies $[\text{Co}(\text{dppe})]^+$ gebildet wird (Schema 9).²¹



Schema 9 Bildung des aktiven Katalysators

Homo-Diels-Alder-Reaktionen

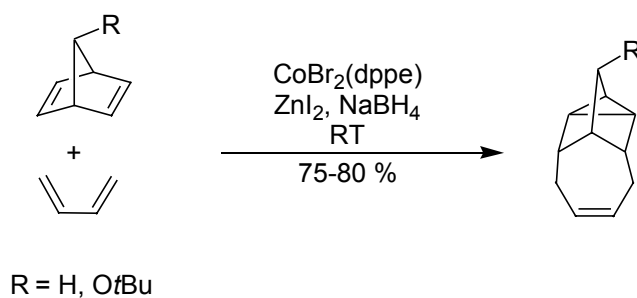
Der *Hilt*-Katalysator ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 oder Zink) ist vergleichbar mit dem *Lyons*-Katalysator¹³ ($\text{Co}(\text{acac})_3$, dppe , Et_2AlCl), dem *Duan*-Katalysator¹⁵ (CoI_2 , PPh_3 , Zink) und dem *Binger*-Katalysator¹⁶ (CoI_2 , PPh_3 , ZnI_2). Daher ist es nicht verwunderlich, dass auch der *Hilt*-Katalysator die Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und nicht aktivierten Alkinen katalysiert (Schema 10).¹⁸ Es zeigte sich, dass die Reaktion bereits bei Raumtemperatur abläuft. Die Cycloaddukte können in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Erwähnenswert ist außerdem, dass in dieser Reaktion erstmalig 1,3-Diine eingesetzt wurden. Dabei werden selektiv die Monoaddukte erhalten.²²



Schema 10 Kobalt-katalysierte Homo-Diels-Alder-Reaktion

[4 + 2 + 2]-Cycloadditionen

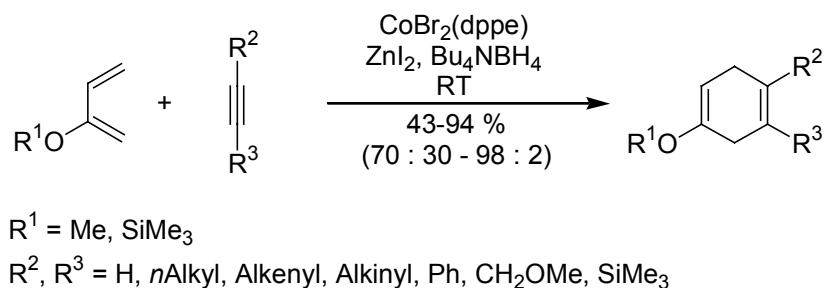
*Snyder*²³ entdeckte, dass das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , NaBH_4 auch die $[4 + 2 + 2]$ -Cycloaddition zwischen 1,3-Butadien und Norbornadien sowie 7-substituierten Norbornadienen katalysiert (Schema 11). Von allen getesteten Katalysatoren ist der *Hilt*-Katalysator der einzige, der die Reaktion bereits bei Raumtemperatur vermittelt.



Schema 11 Kobalt-katalysierte $[4 + 2 + 2]$ -Cycloaddition

Diels-Alder-Reaktionen

Der größte Vorteil des Hilt-Katalysators ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink oder Bu_4NBH_4) liegt in seiner breiten Anwendbarkeit in Diels-Alder-Reaktionen zwischen nicht aktivierten 1,3-Dienen und nicht aktivierten Alkinen. Neben einfachen 1,3-Dienen (2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren, Myrcen, 1,3-Pentadien, 2-Methyl-1,3-pentadien und 3-Methyl-1,3-pentadien) können auch 2-Alkoxy-funktionalisierte 1,3-Diene verwendet werden (Schema 12).²¹

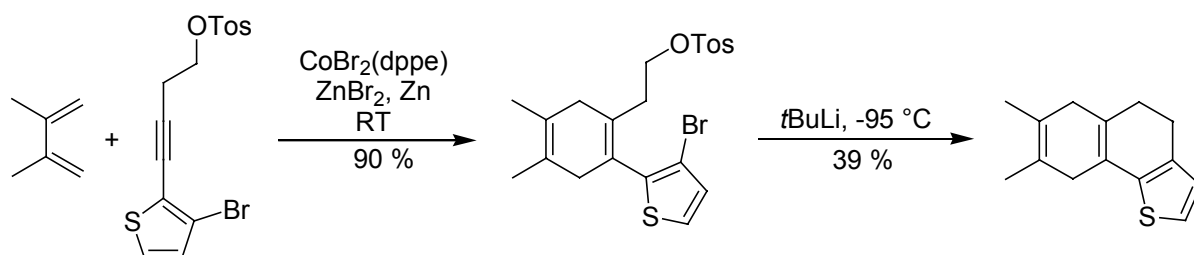


Schema 12 Kobalt-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion mit Sauerstoff-funktionalisierten 1,3-Dienen

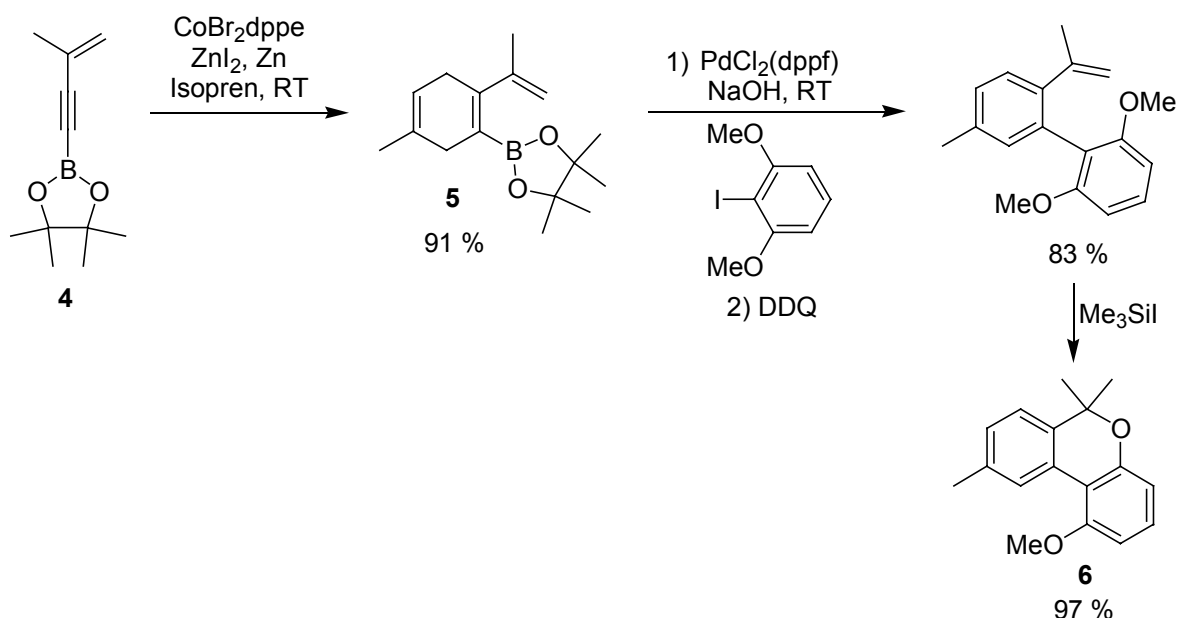
Als Dienophile eignen sich sowohl terminale¹⁸ als auch interne Alkine,²⁴ die Ether-,²⁴ 2-Thienyl-,¹⁹ Silyl-¹⁸ und Boran-Funktionalitäten²⁵ enthalten können. Ebenfalls ist die Verwendung von 1,3-Dienen möglich, wobei je nach dem Dien : Alkin-Verhältnis entweder die Monoaddukte oder die Diaddukte erhalten werden.²² Die Diels-Alder-Reaktionen laufen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur (40 °C) ab. Die Cycloaddukte lassen sich meist in guten bis sehr guten Ausbeuten isolieren. Beim Einsatz von unsymmetrischen Reaktionspartnern werden häufig gute bis sehr gute Regioselektivitäten beobachtet.

Hilt und Korn^{19,26} verwendeten die Kobalt-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion als Schlüsselschritt zur Synthese von tricyclischen Verbindungen. Sie setzten hierbei einfach zu synthetisierende Alkynyltosylat-Derivate mit 1,3-Dienen um. Im nächsten Schritt erfolgte die durch einen Brom-Lithium-Austausch eingeleitete Cyclisierung zum tricyclischen Produkt. Ein typisches Beispiel dieser Reaktionssequenz ist in Schema 13 angegeben. Bemerkenswert ist, dass die Kobalt-katalysierte Diels-Alder-Reaktion in Gegenwart eines Tosyl-geschützten Alkohols, einer 2-Thienyl-Gruppe und eines Arylbromids abläuft, was die breite Toleranz des Katalysatorsystems gegenüber funktionellen Gruppen verdeutlicht. Da mit ZnI_2 teilweise eine nucleophile Substitution der Tosylats durch Iodid erfolgte, wurde es durch die etwas weniger reaktive Lewis-Säure ZnBr_2 ersetzt.

Hilt und Smolko^{25a} zeigten kürzlich die Eignung von Alkynylboronestern als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen. Hierbei werden synthetisch wertvolle Bor-substituierte 1,4-Cyclohexadiene erhalten, die weiter mit Arylhalogeniden in einer *Suzuki-Kupplung* umgesetzt werden können. Diese Reaktionssequenz wurde genutzt, um das Grundgerüst der cannabinoiden Naturstoffe (**6**) aufzubauen (Schema 14). Bemerkenswert ist, dass bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und dem Boronester **4** mit sehr guter Selektivität (> 95 : 5) das Regioisomer **5** gebildet wurde, bei dem die Methyl-Gruppe des Isoprens und der Boronester in *meta*-Relation zueinander stehen.



Schema 13 Kobalt-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion zur Synthese von tricyclischen Verbindungen



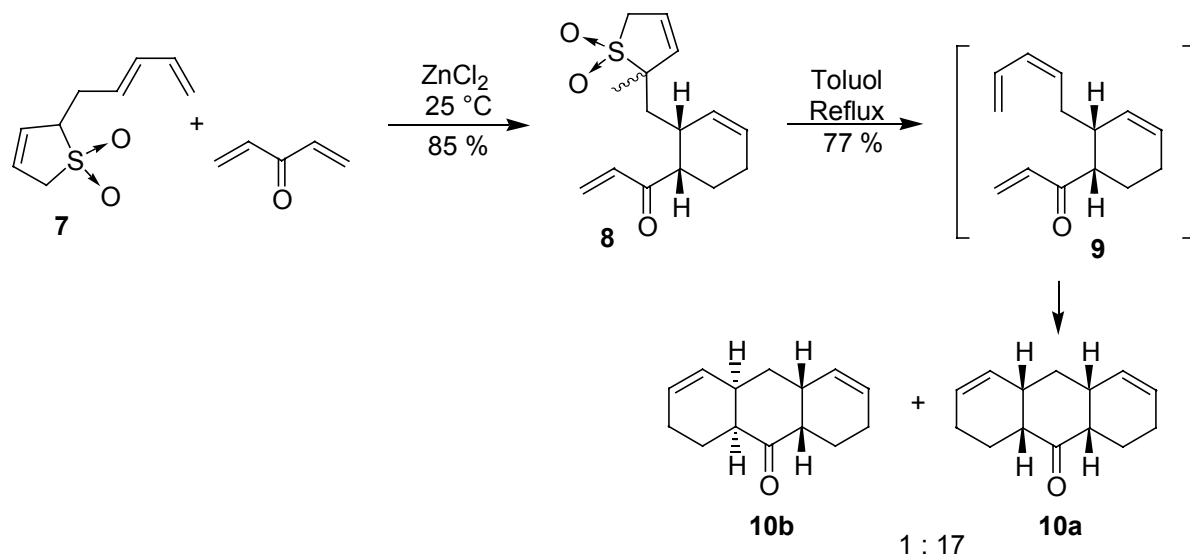
Schema 14 Kobalt-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion mit Bor-funktionalisierten Alkinen zur Synthese des Grundgerüsts der cannabinoiden Naturstoffe

1.5 Domino-Diels-Alder-Reaktionen

Die einstufige Synthese von polycyclischen Verbindungen aus einfachen Startmaterialien ist eine große synthetische Herausforderung. Dieses Ziel lässt sich erreichen, wenn Domino-Diels-Alder-Reaktionssequenzen genutzt werden.²⁷ Hierbei werden viele C-C-Bindungen geknüpft und die Regio- und Stereochemie kann häufig kontrolliert werden.

Domino-Diels-Alder-Reaktionen lassen sich einteilen in Reaktionssequenzen, in denen die Dien- und Dienophil-Einheiten für beide Cycloadditionen bereits in den Edukten vorhanden sind und in Reaktionssequenzen, in denen bei der ersten Cycloaddition die Dien- oder Dienophil-Einheit für die zweite Cycloaddition entsteht. Während der letztgenannte Reaktionstyp notwendiger schrittweise abläuft, ist im erstgenannten Fall auch eine gleichzeitige Reaktion möglich und sollte dann besser als Tandem-Diels-Reaktion bezeichnet werden.

Domino-Reaktionssequenzen aus zwei normalen Diels-Alder-Reaktionen sind in der Literatur gut dokumentiert.²⁷ Ein Beispiel für eine derartige Reaktionssequenz ist die Reaktion zwischen dem maskierten Bis-Dien **7** und Divinylketon als Bis-Dienophil (Schema 15).²⁸ Hier sind beide Dien- und Dienophil-Einheiten bereits in den Edukten vorhanden, jedoch läuft die Reaktion schrittweise ab.

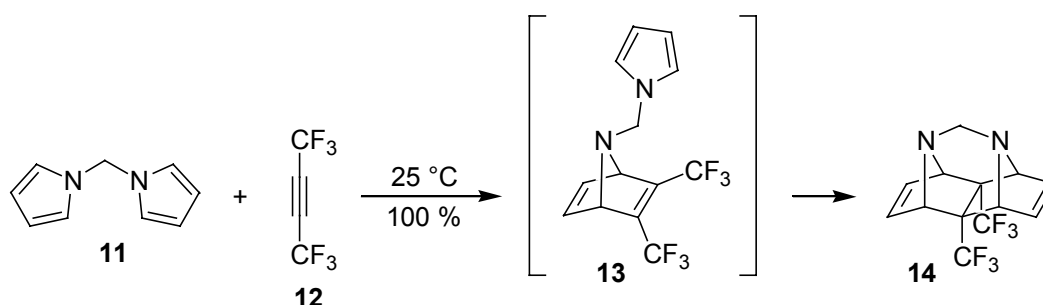


Schema 15 Domino-Diels-Alder-Reaktion zwischen dem geschützten Bis-Dien **7** und Divinylketon

Im ersten Reaktionsschritt reagiert eine Doppelbindung des Divinylketons mit der ungeschützten Dien-Einheit von **7** in einer regioselektiven und diastereoselektiven intermolekularen Diels-Alder-Reaktion unter Lewis-Säure-Katalyse zu **8**. Es ist hierbei notwendig diese Reaktion unter milden Bedingungen durchzuführen, unter denen die

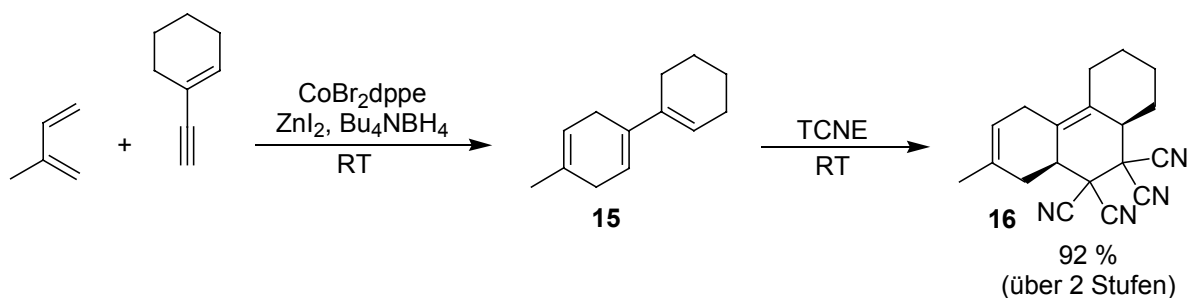
geschützte Dien-Einheit erhalten bleibt. Die Abspaltung der SO₂-Schutzgruppe erfolgt durch Erhitzen im zweiten Reaktions-schritt, wobei das freie 1,3-Dien **9** entsteht. Dieses reagiert unter den Reaktionsbedingungen direkt in einer *endo*-selektiven intramolekularen Diels-Alder-Reaktion mit der zweiten, noch vorhandenen Doppelbindung des Divinylketons zu den Tricyclen **10a** und **10b**.

Die einfachsten Beispiele für Bis-Dienophile sind Alkine. Bei der Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Dienen und Alkinen entsteht als Produkt ein neues Dienophil. Dieses kann mit einem zweiten Äquivalent 1,3-Dien oder mit einem anderen 1,3-Dien in einer zweiten Diels-Alder-Reaktion reagieren. Ein Beispiel für eine derartige Domino-Diels-Alder-Reaktionssequenz zwischen einem aktiviertem Alkin und einem Bis-Dien ist in Schema 16 angegeben.²⁹ Die inter-molekulare Diels-Alder-Reaktion zwischen N,N'-Dipyrrolylmethan (**11**) und Bistrifluormethyl-acetylen (**12**) liefert das nicht isolierte Zwischenprodukt **13**, das eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion zum verbrückten tetracyclischen Produkt **14** eingeht. Unter den Reaktionsbedingungen wird das kinetische Produkt gebildet, bei dem die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion an der aktivierten Doppelbindung stattfindet.



Schema 16 Beispiel für eine Domino-Diels-Alder-Reaktion mit Alkinen

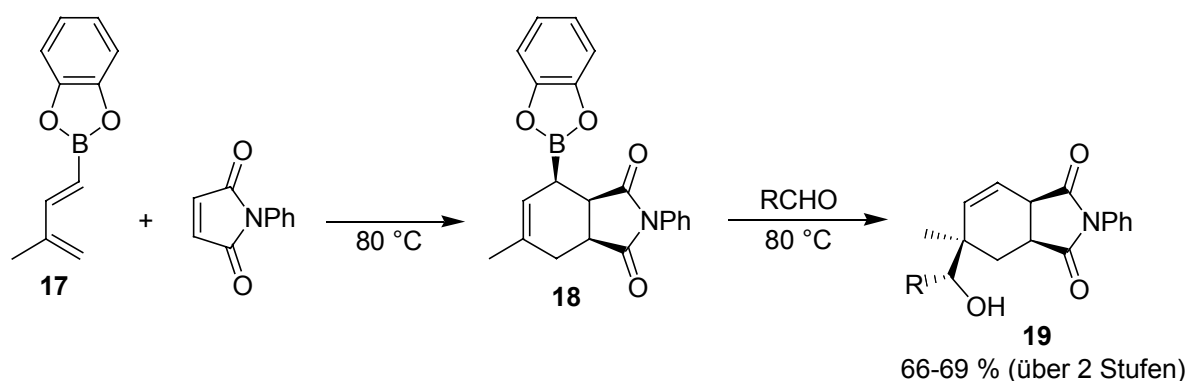
Im Gegensatz zu Domino-Reaktionssequenzen aus zwei normalen Diels-Alder-Reaktionen sind analoge Domino-Reaktionssequenzen, die Übergangsmetall-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen nutzen, mit Ausnahme von zwei Beispielen, die im Arbeitskreis *Hilt* durchgeführt wurden,¹⁸ bisher nicht in der Literatur beschrieben. *Hilt* führte hierbei als Schlüsselschritt Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen zwischen nicht aktivierten 1,3-Dienen und dem nicht aktivierte 1,3-Enin 1-Ethynylcyclohexen und durch. So reagiert 1-Ethynylcyclohexen mit Isopren unter Kobalt(I)-Katalyse zum Cycloaddukt **15**. Als Produkt dieser Reaktion entsteht ein konjugiertes 1,3-Dien, das in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit dem reaktiven Dienophil Tetracyanoethylen abgefangen werden kann. Hierbei wird der Tricyclus **16** gebildet (Schema 17).



Schema 17 Domino-Diels-Alder-Reaktion aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion

1.6 Diels-Alder – Allylierungs-Domino-Reaktionssequenzen

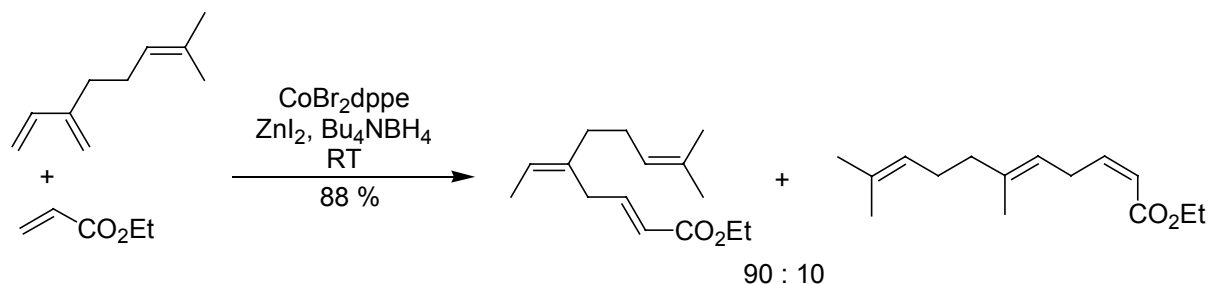
*Hoffmann*³⁰ untersuchte die Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Dienylboronestern (**17**) und aktivierten Dienophilen. Bei dieser Reaktion werden Allylboran-Derivate (**18**) erhalten, die sich in einer Allylierungsreaktion weiter umsetzen lassen. Mit dieser Domino-Reaktionssequenz werden funktionalisierte bicyclische Verbindungen (**19**) in guten Ausbeuten und mit sehr guter Diastereoselektivität erhalten (Schema 18). Jedoch sind ähnliche Reaktionssequenzen, bei denen Übergangsmetall-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen zwischen Bor-substituierten 1,3-Dienen und nicht aktivierten Dienophilen genutzt werden, bisher nicht beschrieben.



Schema 18 Diels-Alder – Allylierungs-Domino-Reaktionssequenzen nach *Hoffmann*

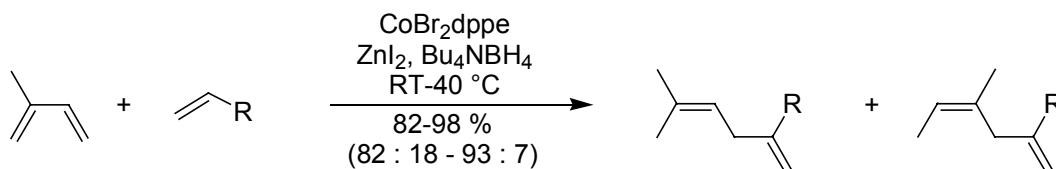
1.7 Kobalt-(I)-katalysierte 1,4-Hydrovinylierungen

Wie bereits erwähnt wurde mit dem System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 ein hochreaktiver und sehr selektiver Katalysator für neutrale Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Dienen und Alkinen entdeckt. Beim Versuch als Dienophile in dieser Reaktion Alkene anstatt Alkine zu verwenden, wurde jedoch festgestellt, dass keine Diels-Alder-Reaktion, sondern eine 1,4-Hydrovinylierung stattfindet.³¹ Als Diene eignen sich in der 1,4-Hydrovinylierungsreaktion 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 2-substituierte 1,3-Diene (Isopren und Myrcen). In dieser Reaktion sind nur 1-substituierte, terminale Alkene reaktiv. Hierbei können die elektronenarmen Acrylsäureester und auch elektronisch neutrale, nicht aktivierte Alkene verwendet werden. Die Produkte können in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Bei der Reaktion zwischen 1,3-Dienen und elektronenarmen Acrylsäureestern werden spezifisch die linearen 1,4-Hydrovinylierungsprodukte gebildet. Bei der Verwendung von unsymmetrischen 1,3-Dienen als Reaktionspartner erfolgt hierbei die C-C-Knüpfung bevorzugt mit guter Selektivität an der höher substituierten Doppelbindung des 1,3-Diens, wie in Schema 19 am Beispiel der Reaktion zwischen Myrcen und Acrylsäureethylester gezeigt ist.



Schema 19 Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung mit Acrylsäureestern

Bei der 1,4-Hydrovinylierungsreaktion mit nicht aktivierten Alkenen entstehen dagegen spezifisch die verzweigten Produkte. Dabei erfolgt bei der Verwendung von 2-substituierten 1,3-Dienen als Reaktionspartner die C-C-Knüpfung bevorzugt mit guter Selektivität an der niedriger substituierten Doppelbindung des 1,3-Diens. Auch in dieser Reaktion akzeptiert das Katalysatorsystem eine ganze Reihe Funktionalitäten, z.B. Ether-, Ester-, Silyl- und Boran-Gruppen (Schema 20).



R = *n*Alk, CH₂Ph, CH₂OPh, CH₂CH(CO₂Et)₂, CH₂SiMe₃, SiMe₃, CH₂BPin

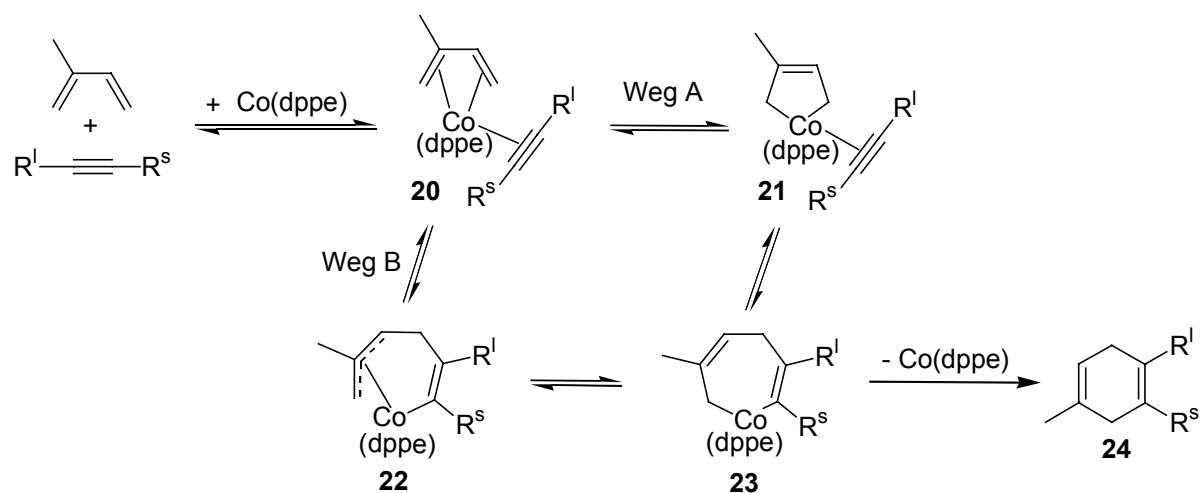
Schema 20 Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrovinylierung mit nicht aktivierten Alkenen

1.8 Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion und der 1,4-Hydrovinylierung

Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion

Die Aktivierung der Substrate bei Übergangsmetall-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen erfolgt durch ihre Koordination am Metall-Zentrum.⁶ Dadurch gelangen das 1,3-Dien und das Dienophil in räumliche Nähe, so dass die Aktivierungsenergie der Reaktion herabgesetzt wird. Im folgenden wird der wahrscheinliche Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion diskutiert.³²

Zunächst wird durch Wechselwirkung der π -Bindungen des 1,3-Diens und des Alkins mit dem aktiven Katalysator $[\text{Co}(\text{dppe})]^+$ der π -Komplex **20** gebildet (Schema 21, die Formalladungen sind im Schema wegen der Übersichtlichkeit weggelassen). Durch oxidative Addition des 1,3-Diens an das Kobalt-Zentrum entsteht aus **20** das Kobaltacyclopenten **21** (Schema 21, Weg A). Anschließend erfolgt die Insertion des Alkins in das Kobaltacyclopenten **21**, wobei das Kobaltacycloheptadien **23** ausgebildet wird. Nach reduktiver Eliminierung entsteht schließlich das Diels-Alder-Produkt **24**. In einem alternativen Reaktionsweg kann durch oxidative Kupplung der koordinierenden Substrate aus **20** der Kobalt-Allylkomplex **22** gebildet werden (Schema 21, Weg B).^{8b,9b} Eine σ - π -Umlagerung von **22** führt ebenfalls zum Kobaltacycloheptadien **23**, aus dem nach reduktiver Eliminierung das Diels-Alder-Produkt **24** entsteht.

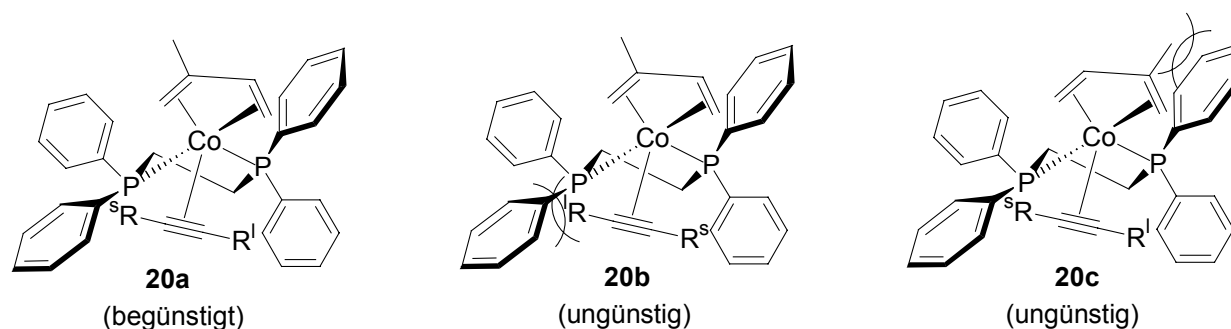


Schema 21 Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion

Die Regioselektivität der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und unsymmetrischen Alkinen kann durch sterische Wechselwirkungen in der Zwischenstufe **20** erklärt werden, in Analogie wie es *Lautens*^{14d} für die asymmetrische Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und Alkinen beschrieben hat. Kobalt(I), das in der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^8$ vorliegt, bildet gewöhnlich trigonal-bipyramidale Komplexe mit der Koordinationszahl 5. Innerhalb der trigonalen Bipyramide besetzt ein Phosphor-Atom des dppe-Chelatliganden eine äquatoriale und das andere Phosphoratom eine axiale Position, so dass der P-Co-P-Winkel ungefähr 90° beträgt.³³ Auch sollten die beiden Olefin-Einheiten des 1,3-Diens in Analogie zu Norbornadien³⁴ eine axiale und eine äquatoriale Position einnehmen. An die verbleibende äquatoriale Position koordiniert das Alkin.

Bei den Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen zwischen Isopren und unsymmetrischen Alkinen ist es unter diesen Voraussetzungen möglich, dass die Zwischenstufe **20** in den Konfigurationen **20a-c** vorliegt (Schema 22). Die Betrachtung der sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Phenyl-Substituenten von dppe und dem sperrigsten Alkynyl-Substituenten (R^I) bzw. der Methyl-Gruppe des Isoprens ergibt, dass die Konfiguration **20a** begünstigt ist. Aus der begünstigten Konfiguration **20a** entstehen nach Insertion des Alkins und reduktiver Eliminierung die Diels-Alder-Produkte **24**, bei denen der sperrigste Alkynyl-Substituent (R^I) und die Methyl-Gruppe des Isoprens in *para*-Relation zueinander stehen. Dagegen werden aus den ungünstigen Konfigurationen **20b** und **20c** die Regioisomere von **24** gebildet, bei denen der sperrigste Alkynyl-Substituent (R^I) und die Methylgruppe des Isoprens in *meta*-Relation zueinander stehen. Diese Betrachtung stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Denn bei Reaktionen zwischen Isopren und

Alkinen entstehen in guten Selektivitäten die *para*-Isomere **24**, wenn die Alkine mit Resten von unterschiedlichem sterischen Anspruch substituiert sind.

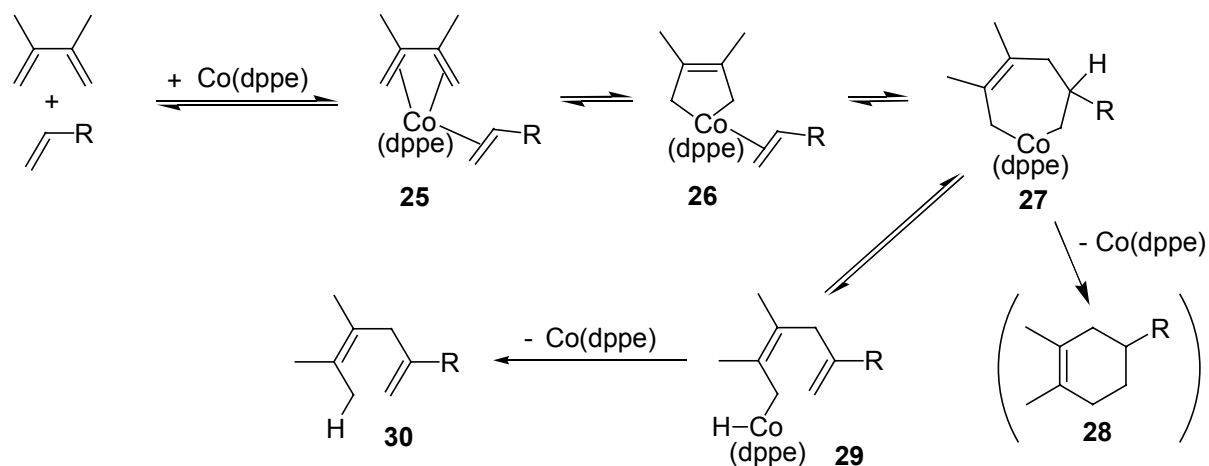


Schema 22 Konfigurationen der Zwischenstufe **20**

Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung

Wie zuvor beschrieben werden unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 bei den Reaktionen von 1,3-Dienen mit Alkinen Diels-Alder-Produkte gebildet. Dagegen finden bei den Umsetzungen von 1,3-Dienen mit terminalen Alkenen keine Diels-Alder-Reaktionen, sondern 1,4-Hydrovinylierungen der 1,3-Diene statt. Diese unterschiedliche Reaktivität von Alkinen und Alkenen kann durch den Mechanismus dieser Reaktionen erklärt werden.

Der Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung von 1,3-Dienen ist in der Literatur für niedervalente Eisen-, Kobalt- und Titan-Katalysatoren beschrieben.³⁵ Mit dem in situ gebildeten aktiven Katalysator $[\text{Co}(\text{dppe})]^+$ läuft der Mechanismus wahrscheinlich analog ab. Wie bei den Übergangsmetall-katalysierten Diels-Alder-Reaktion koordinieren die Substrate zunächst an das Kobalt-Zentrum. Dabei wird zuerst der π -Komplex **25** gebildet, der mit dem Kobaltacyclopenten **26** im Gleichgewicht steht (Schema 23, die Formalladungen sind im Schema wegen der Übersichtlichkeit weggelassen). Die Insertion des Alkens in das Kobaltacyclopenten **26** liefert das Kobaltacyclohepten **27**. Bisher verlief der Mechanismus analog zum Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion mit Alkinen (vgl. Schema 21). Jedoch erfolgt beim Kobaltacyclohepten **27** die β -Hydrid-Eliminierung weitaus schneller als die reduktive Eliminierung, die das nicht beobachtete Diels-Alder-Produkt **28** liefern würde. Durch die β -Hydrid-Eliminierung wird folglich aus **27** die Kobalthydrid-Spezies **29** gebildet. Das beobachtete 1,4-Hydrovinylierungsprodukt **30** entsteht schließlich aus **29** durch reduktive Eliminierung.



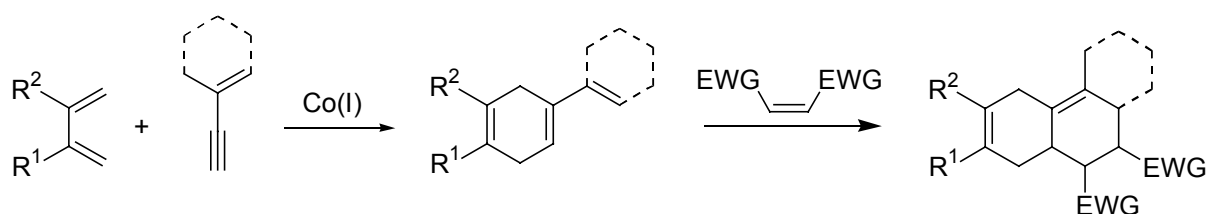
Schema 23 Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten 1,4-Hydrovinylierung

Bei der Reaktion von 1,3-Dienen mit Alkinen wird dagegen intermediär anstatt eines Kobaltacycloheptens **27** ein Kobaltacycloheptadien (**23** in Schema 21) gebildet, das kein aliphatisches β -H-Atom besitzt. Daher ist hier eine β -Hydrid-Eliminierung nicht möglich, so dass nach re-duktiver Eliminierung die Diels-Alder-Produkte erhalten werden.

2 Aufgabenstellung

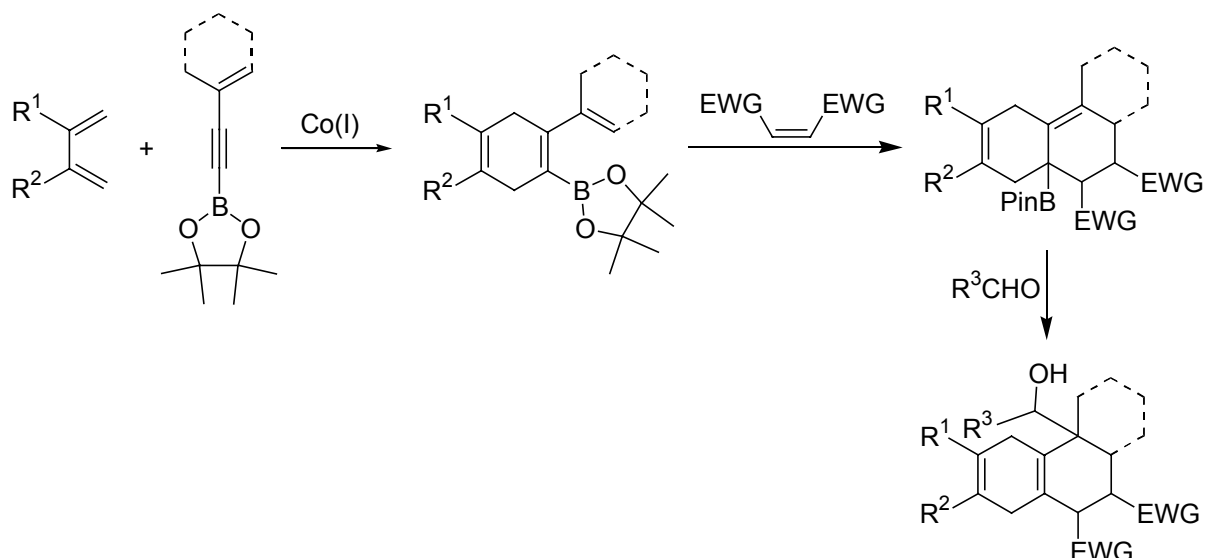
Das Thema dieser Arbeit sind Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen. Die Aufgabe hierbei ist, die Anwendungsbreite des Katalysatorsystems aus $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 bzw. Zink herauszufinden. Das Katalysatorsystem wird im folgenden als Co(I) abgekürzt. Im besonderen sollen Untersuchungen zu folgenden Punkten durchgeführt werden:

- 1) Die Eignung von 1,3-Eninen und 1-Alkinolen als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten Homo- und neutralen Diels-Alder-Reaktion soll untersucht werden. Im Fall des Erfolges soll diese Reaktionssequenz zu einer Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion weiterentwickelt werden (Schema 24). Ferner soll die Möglichkeit untersucht werden, diese Reaktionssequenz in der Naturstoffsynthese zu nutzen.



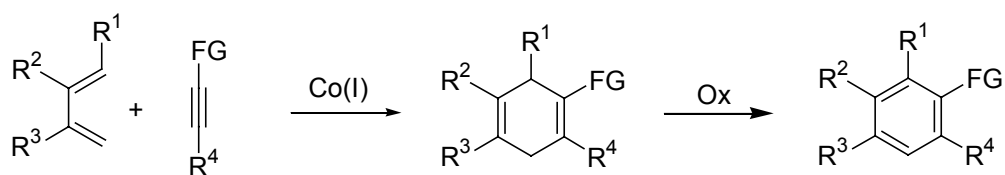
Schema 24 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz

- 2) Daneben sollen Untersuchungen über die Eignung von Bor-substituierten 1,3-Eninen in der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion durchgeführt werden. Auch diese Reaktion soll nach Möglichkeit zu einer 4-Komponenten Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion, einer normalen Diels-Alder-Reaktion und einer Allylierungsreaktion weiterentwickelt werden (Schema 25).



Schema 25 4-Komponenten Domino-Reaktionssequenz mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen

- 3) Außerdem soll herausgefunden werden, welche funktionellen Gruppen das Katalysatorsystem in der Alkin-Komponente akzeptiert. Hierbei sollen auch Untersuchungen über die Regioselektivität der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion bei der Verwendung von unsymmetrischen Reaktionspartnern durchgeführt werden. Das Ziel dieser Versuchsreihe ist die Synthese von funktionalisierten 1,4-Cyclohexadienen, bzw. nach deren Oxidation die Synthese von funktionalisierten Aromaten (Schema 26). Bereits bekannt ist, dass mit Sauerstoff-, Silyl- und Boran-funktionalisierten Alkinen erfolgreich Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt werden können.



Schema 26 Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion mit funktionalisierten Alkinen

- 4) Weiterhin stellt sich die Frage, ob Kobalt(I)-katalysierte Homo- und neutrale Diels-Alder-Reaktionen auch im größeren Maßstab durchgeführt werden können. Daneben soll auch die Durchführbarkeit von Kobalt(I)-katalysierten 1,4-Hydrovinylierungen im größeren Maßstab getestet werden.

- 5) Schließlich sollen neben Alkinen auch nicht aktivierte Allene als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion getestet werden.

Über die eigentliche Aufgabenstellung hinaus soll untersucht werden, ob das erwähnte Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4) neben Homo-Diels-Alder-Reaktionen, $[4 + 2 + 2]$ -Cycloadditionen, Diels-Alder-Reaktionen und 1,4-Hydrovinylierungen auch andere Reaktionen katalysiert. Im besonderen sollen hierbei Untersuchungen zu Reaktionen mit gespannten Ring-systemen und zur Hydrosilylierung von 1,3-Dienen durchgeführt werden.

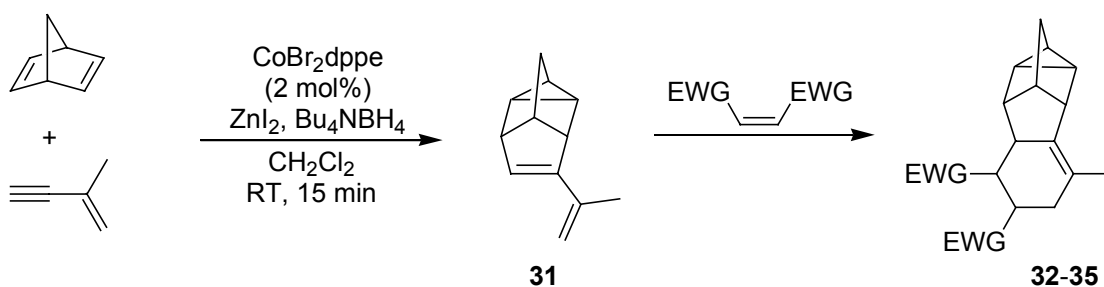
B Ergebnisse und Diskussion

1 Domino-Diels-Alder-Reaktionen mit nicht aktivierten 1,3-Eninen

1.1 Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktionen

Neutrale Homo-Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenzen

Wie bereits in der Einleitung gezeigt katalysieren niedervalente Kobalt-Verbindungen die neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und Alkinen zu Deltacyclin-Derivaten. Hier ist erstmalig der Einsatz von 1,3-Eninen als Substrate in dieser Reaktion und die Weiterentwicklung zu einer Domino-Reaktionssequenz gezeigt. So reagierte Norbornadien mit 3-Methylbut-3-en-1-in unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 praktisch quantitativ (GC-Kontrolle) in einer sehr exothermen, schwierig kontrollierbaren Reaktion zu dem Deltacyclin-Derivat **31**, das eine konjugierte 1,3-Dien Einheit enthielt (Schema 27). Dieses Homo-Diels-Alder-Produkt **31** ließ sich isolieren und charakterisieren. Es eignete sich ebenfalls als Substrat für normale Diels-Alder-Reaktionen mit aktivierten Dienophilen (Schema 27 und Tabelle 1).

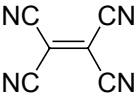
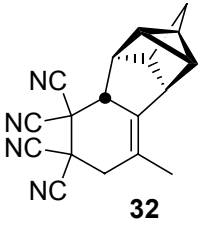
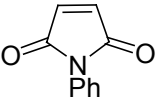
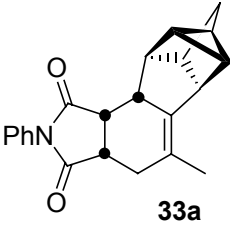
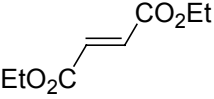
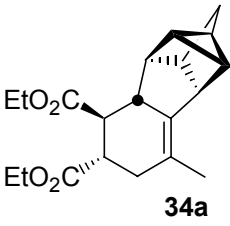
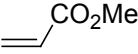
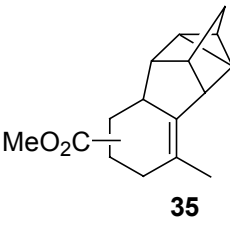


Schema 27 Neutrale Homo-Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 3-Methylbut-3-en-1-in

Im Fall der reaktiven und symmetrischen Dienophile Tetracyanoethylen und N-Phenylmaleimid wurden die entsprechenden polycyclischen Verbindungen **32** und **33a** mit sehr guten Ausbeuten und Selektivitäten isoliert (Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Jedoch reagierte das weniger reaktive Dienophil Fumarsäurediethylester selbst bei höherer Temperatur nur noch in deutlich schlechterer Ausbeute zu den entsprechenden Cycloaddukten **34a** und **34b**

(Tabelle 1, Nr. 3). Im Fall des unsymmetrischen und wenig aktivierten Dienophils Acrylsäureethylester trat zusätzlich das Problem der Regioselektivität auf (Tabelle 1, Nr. 4).³⁶

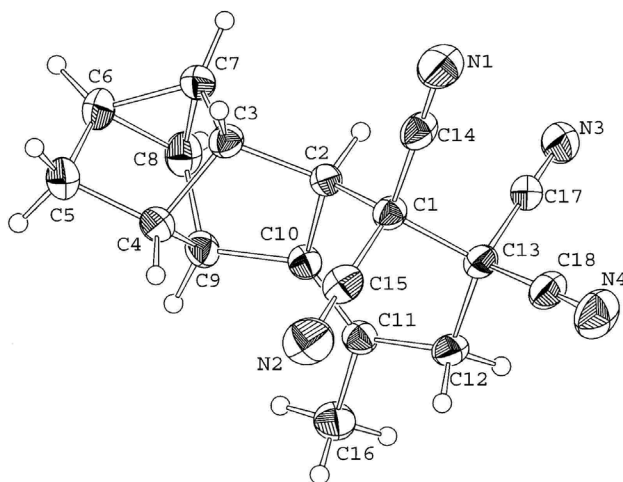
Tabelle 1 Neutrale Homo-Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 3-Methyl-but-3-en-1-in

Nr.	Dienophil	Reaktionsbedingungen (normale Diels-Alder)	Produkt	Ausb. (%) ^[a]
1		Benzol, 2 h, RT	 32	80
2		Benzol, 16 h, 70 °C	 33a	81 ^[b]
3		Toluol, 16 h, 100 °C	 34a	39 ^[c]
4		1,2-Dichlorethan ZnI ₂ (20 mol%) 20 h, 70 °C	 35	26 ^[d]

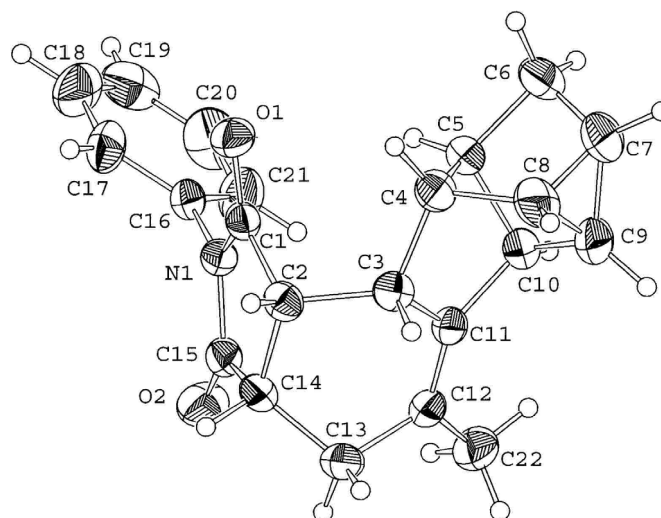
[a] Ausbeute über zwei Stufen. [b] Außerdem wurde das *exo*-Produkt (**33b**) mit einer Ausbeute von 8 % isoliert. [c] *Exo* (**34a**) : *endo* (**34b**) = 94 : 6, als nicht trennbares Isomerengemisch isoliert. [d] Als nicht trennbares Isomerengemisch isoliert (Verhältnis der Isomere: 48 : 22 : 20 : 10, bestimmt durch GC-Analyse).

Die Struktur von **32** wurde durch Röntgenbeugung abgesichert (Schema 28). Die normale Diels-Alder-Reaktion mit N-Phenylmaleimid als Dienophil-Komponente war *endo*-selektiv. Dies wurde durch Röntgenbeugung des Hauptprodukts **33a**, das in der *cis,cis*-Konformation vorlag, bewiesen (Schema 29). Im Gegensatz hierzu war die Diels-Alder-Reaktion mit Fumarsäurediethylester *exo*-selektiv, was mittels NOESY gezeigt wurde. Das Hauptprodukt

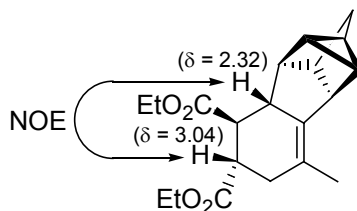
34a lag in der *trans,trans*-Konformation vor (Schema 30). Da bei den Reaktionen keine chirale Information verwendet wurde, entstanden alle Produkte als Racemate.



Schema 28 Röntgenstruktur von **32**

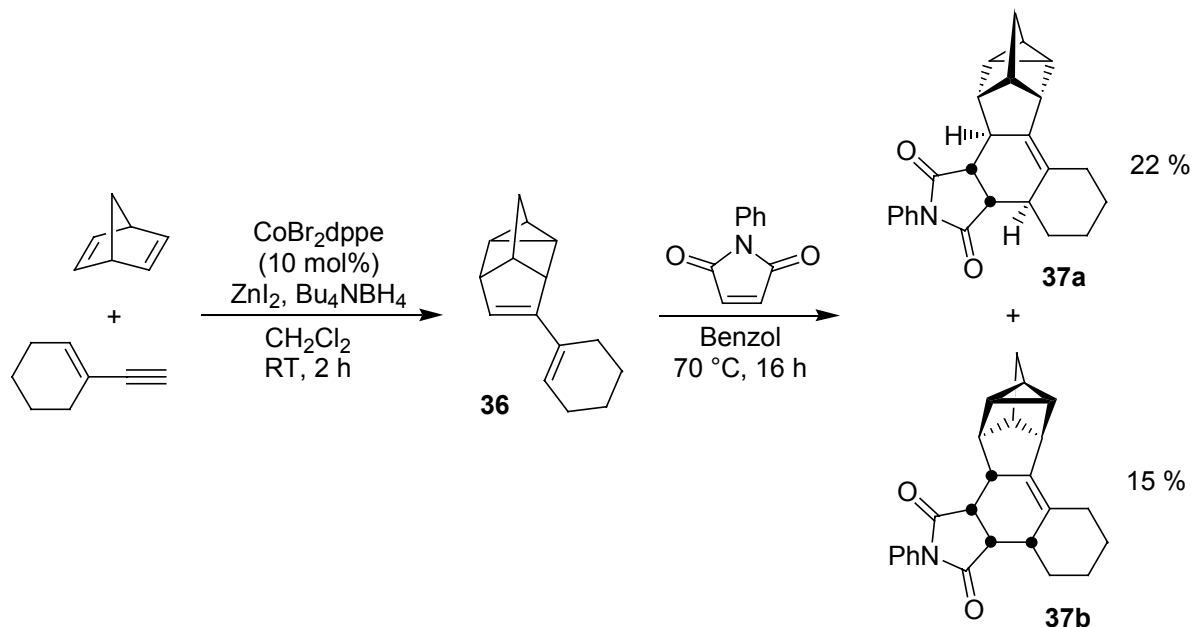


Schema 29 Röntgenstruktur von **33a**



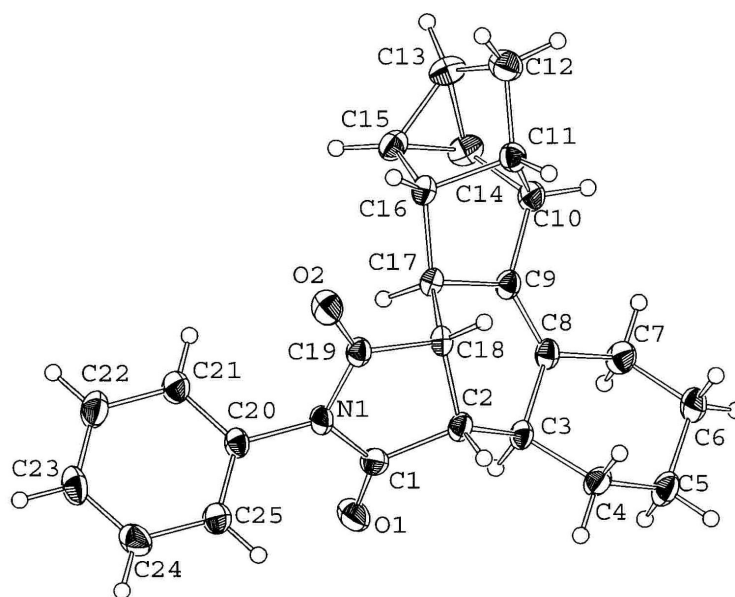
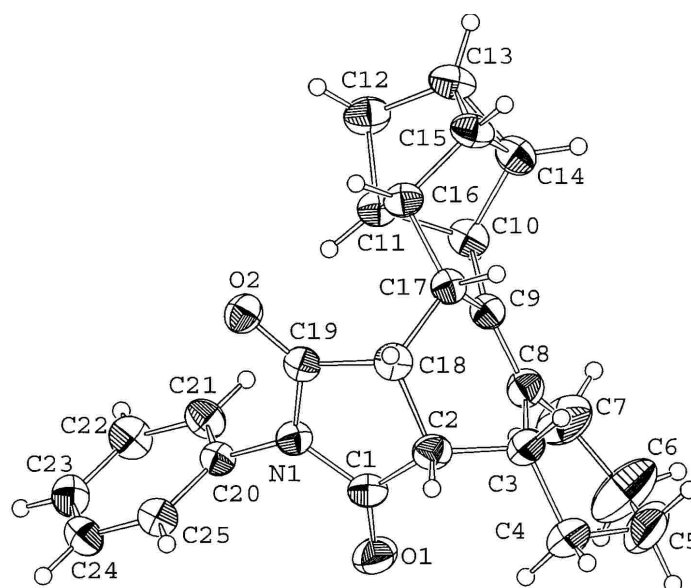
Schema 30 NOESY von **34a**

Neben 3-Methylbut-3-en-1-in konnte auch 1-Ethynylcyclohexen als Substrat in der neutralen Homo-Diels-Alder-Reaktion mit Norbornadien eingesetzt werden. Das Cycloaddukt **36** ließ sich in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit N-Phenylmaleimid abfangen (Schema 31).



Schema 31 Neutrale Homo-Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 1-Ethynylcyclohexen

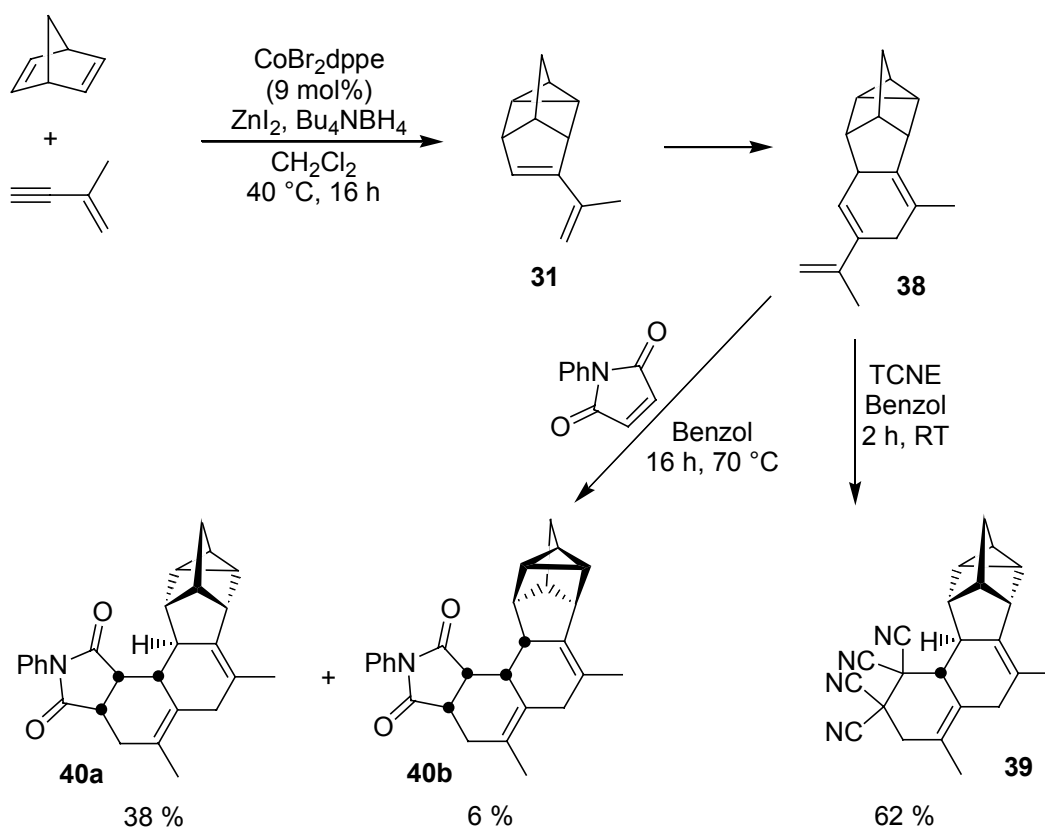
Jedoch war die Ausbeute und die Selektivität in der normalen Diels-Alder-Reaktion nur mäßig. Dabei entstand im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion mit dem Isopropenyl-substituierten Derivat **31** das *exo*-Isomer **37a** als Hauptprodukt. Diese Ergebnisse könnten mit sterischen Effekten erklärt werden. Die Diastereomere **37a** und **37b** wurden säulenchromatographisch getrennt. Die relative Konformation beider Produkte wurde unabhängig voneinander durch Röntgenbeugung abgesichert (Schema 32 und 33). Das Hauptprodukt **37a** lag in der *trans,cis, trans*-Konformation (*exo*-Produkt) und das Nebenprodukt **37b** in der *cis,cis,cis*-Konformation (*endo*-Produkt) vor. Beide Produkte wurden als Racemate erhalten.

**Schema 32** Röntgenstruktur von **37a****Schema 33** Röntgenstruktur von **37b**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 1,3-Enine geeignete Substrate in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Homo-Diels-Alder-Reaktionen waren. Die entsprechenden Cycloaddukte konnten in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit reaktiven Dienophilen abgefangen werden. Mit dieser einfachen Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten Homo-Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion ließen sich aus einfachen Startmaterialien komplexe polycyclische, polyfunktionalisierte Verbindungen in zum Teil sehr guten Ausbeuten und Selektivitäten synthetisieren. Dabei konnten bis zu zehn Stereozentren generiert werden.

Neutrale Homo-Diels-Alder – neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenzen

Das Homo-Diels-Alder-Produkt **31** der Reaktion zwischen Norbornadien und 3-Methylbut-3-en-1-in war nicht nur ein geeignetes Substrat für normale Diels-Alder-Reaktionen, sondern konnte auch mit nicht aktivierten Alkinen in einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion umgesetzt werden. So reagierte unter Kobalt(I)-Katalyse Norbornadien mit einem Überschuss an 3-Methylbut-3-en-1-in in einer Homo-Diels-Alder – neutralen Diels-Alder-Reaktionssequenz zum 2:1-Addukt **38** (Schema 34).

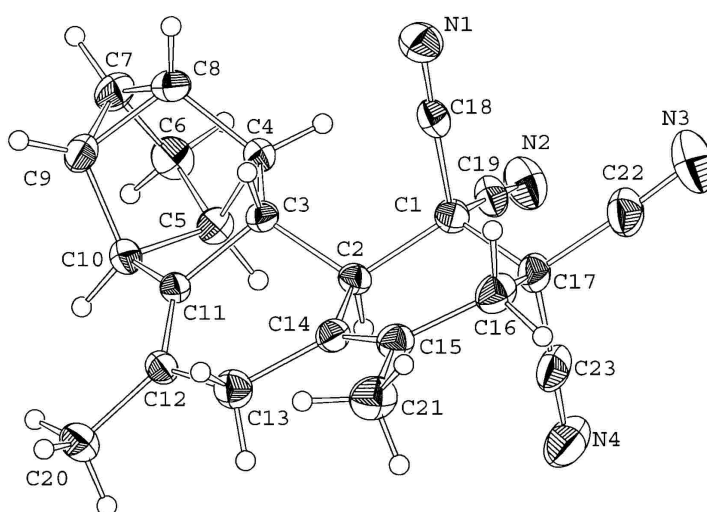


Schema 34 Homo-Diels-Alder – neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenzen

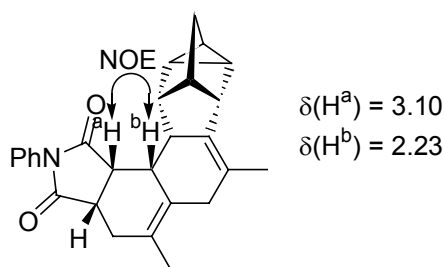
Jedoch verlief die Homo-Diels-Alder-Reaktion deutlich schneller als die neutrale Diels-Alder-Reaktion, was an den Reaktionsbedingungen zum Ausdruck kam. So wurde im Fall der Homo-Diels-Alder-Reaktion mit nur 2 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ nach 15 min vollständiger Umsatz beobachtet (GC-Kontrolle), wobei eine sehr exotherme, schwierig kontrollierbare Reaktion stattfand (siehe Schema 27). Im Fall der neutralen Diels-Alder-Reaktion wurden jedoch 9 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ sowie höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten benötigt

(Schema 34). Daher war mit äquimolaren Mengen 3-Methylbut-3-en-1-in die selektive Herstellung des Monoaddukts **31** möglich (siehe Schema 27).

Da das Diaddukt **38** wiederum eine konjugierte Dien-Einheit enthielt, konnte es ebenfalls mit reaktiven Dienophilen in einer normalen Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden (Schema 34). Im Fall der Reaktion mit Tetracyanoethylen wurde eine Mischung aus dem *exo*- und dem *endo*-Isomer (*exo* : *endo* ~ 10 : 1, bestimmt durch GC-MS-Analyse) in einer Ausbeute von insgesamt 62 % erhalten. Dabei konnte das *exo*-Produkt (**39**) selektiv kristallisiert werden. Seine Struktur wurde durch Röntgenbeugung abgesichert (Schema 35). Im Fall der Reaktion mit N-Phenylmaleimid konnten die beiden Diastereomere **40a** und **40b** säulenchromatographisch getrennt werden. Die relative Konfiguration des Hauptprodukts **40a** wurde durch NOESY bestimmt (Schema 36). Auch hier entstand als Hauptprodukt das *exo*-Isomer, das in der *cis,cis,trans*-Konformation vorlag. Da bei diesen Reaktionen ebenfalls keine chirale Information verwendet wurde, lagen alle Produkte als Racemate vor.



Schema 35 Röntgenstruktur von **39**



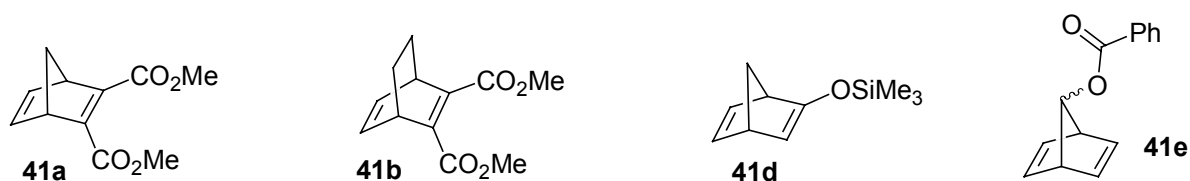
Schema 36 NOESY von **40a**

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Domino-Reaktionssequenzen aus Kobalt(I)-katalysierten Homo-Diels-Alder-Reaktionen, Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reakti-

onen und normalen Diels-Alder-Reaktionen möglich waren. Bei der Verwendung von 3-Methylbut-3-en-1-in als Reaktionspartner der Homo-Diels-Alder – neutralen Diels-Alder-Reaktionssequenz und symmetrischen, reaktiven Dienophilen (Tetracyanoethylen und N-Phenylmale-imid) als Reaktionspartner in der normalen Diels-Alder-Reaktion konnten die entsprechenden Produkte in akzeptablen Ausbeuten isoliert werden. Als Hauptprodukte dieser Reaktionssequenz entstanden wahrscheinlich aus sterischen Gründen die *exo*-Produkte.

Substituierte Norbornadiene und weitere 1,4-Diene als Substrate in der Homo-Diels-Alder-Reaktion

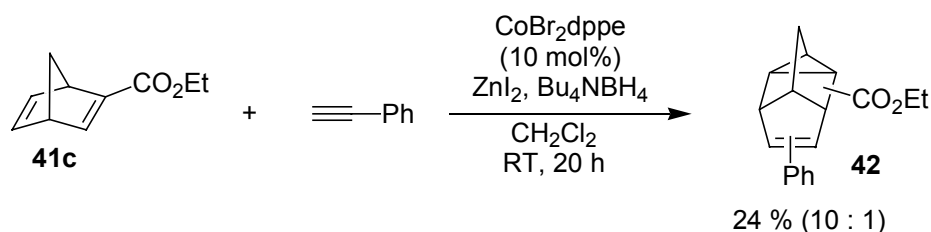
Im folgenden wurde untersucht, ob substituierte Norbornadiene und andere 1,4-Diene, z.B. der Bicyclus **41b**, als Substrate in neutralen Homo-Diels-Alder-Reaktionen geeignet sind. Es wurde hierbei das übliche Katalysatorsystem aus $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 verwendet. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen substituierten Norbornadienen und 1,3-Eninen zu Domino-Diels-Alder-Reaktionssequenzen weiter zu entwickeln. Hierbei zeigte sich, dass die 1,2-disubstituierten Substrate **41a** und **41b** mit Alkinen selbst mit hohen Katalysatorbeladungen (10-30 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$) und erhöhter Reaktions-temperatur (40 °C) nicht reagierten (Schema 37). Als Reaktionspartner wurden die Alkine Phenylacetylen und 3-Methylbut-3-en-1-in getestet. Eine weitere Temperaturerhöhung würde nicht zum Erfolg führen, da bei den gewählten Reaktionsbedingungen bereits Nebenreaktionen wie die Cyclotrimerisierung des Alkins abliefen (GC-MS-Analyse).



Schema 37 In der Kobalt(I)-katalysierten Homo-Diels-Alder-Reaktion unreaktive Norbornadien-Derivate

Hingegen reagierten an der 1-Position monosubstituierte Norbornadiene (**41c** und **41d**) mäßig mit Alkinen. Jedoch wurde nur bei der Reaktion zwischen dem Akzeptor-substituierten Derivat **41c** und Phenylacetylen präparativ einigermaßen brauchbare Ergebnisse erzielt (Schema 38). Hier wurden mit 10 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ zwei isomere [2 + 2 + 2]-Cycloaddukte

(**42**) im Verhältnis 10 : 1 in einer Ausbeute von insgesamt 24 % erhalten (die Konstitution der Regio-isomere wurde nicht bestimmt).³⁷ Eine Weiterentwicklung dieser Reaktion zu einer Domino-Diels-Alder-Reaktionssequenz war nicht möglich, da die entsprechende Reaktion mit 3-Methylbut-3-en-1-in nicht erfolgreich verlief. So wurden bei der Durchführung der Reaktion zwischen **41c** und 3-Methylbut-3-en-1-in bei Raumtemperatur mit 6 mol% CoBr₂(dppe) nur Spuren des erwarteten Cycloaddukts detektiert. Bei der Durchführung bei 50 °C mit 20 mol% CoBr₂(dppe) im Druckrohr wurde dagegen kein Cycloadditionsprodukt, sondern nur nicht identifizierbare Nebenprodukte beobachtet (GC-MS-Analyse).



Schema 38 Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen **41c** und Phenylacetylen

Neben dem Akzeptor-substituierten Norbornadien **41c** wurde auch das Donor-substituierte Derivat 2-Trimethylsilyloxynorbornadien (**41d**) als Substrat getestet (Schema 37). Jedoch wurde bei der Reaktion zwischen **41d** und Phenylacetylen mit 6 mol% CoBr₂(dppe) bei Raumtemperatur kein 1:1-Addukt beobachtet. Auch die Reaktion zwischen **41d** und 3-Methylbut-3-en-1-in misslang. Hier wurde bei Raumtemperaturen unter Verwendung von 12 mol% CoBr₂(dppe) ein Cycloaddukt nur in Spuren gebildet, wobei außerdem viele nicht identifizierte Nebenprodukte entstanden (GC-MS-Analyse).

Das 7-substituierte Norbornadien **41e** reagierte zwar mit Alkinen zu 1:1-Addukten, jedoch wurden auch hier keine präparativ brauchbaren Ergebnisse erzielt (Schema 37). So führte die Reaktion zwischen **41e** und 1-Hexin bei 40 °C mit 17 mol% CoBr₂(dppe) zu einem komplizierten Produktgemisch aus Alkin-Trimerisierungs- und Codimerisierungsprodukten, wobei quantitativer Umsatz von **41e** beobachtet wurde. Dagegen wurde bei der Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur mit 4 mol% CoBr₂(dppe) kein Produkt erhalten (GC-MS-Analyse).

Diese Ergebnisse zeigten, dass die Reaktivität von substituierten Norbornadienen gegenüber Norbornadien in der Kobalt(I)-katalysierten Homo-Diels-Alder-Reaktion verringert war. Außerdem wurden die Homo-Diels-Alder-Produkte in schlechten Selektivitäten erhalten, falls überhaupt eine Reaktion stattfand. Einzig bei der Reaktion zwischen Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-

dien-2-carbonsäureethylester (**41c**) und Phenylacetylen wurden präparativ einigermaßen brauchbare Ergebnisse erhalten. Die Ergebnisse von Lautens^{14d} konnten somit bestätigt werden. Er untersuchte die Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen substituierten Norbornadienen und nicht aktivierten Alkinen unter Verwendung des Katalysatorsystems $\text{Co}(\text{acac})_2$, Et_2AlCl . Hierbei stellte er ebenfalls eine geringe Reaktivität und schlechte Selektivität von substituierten Norbornadienen in Homo-Diels-Alder-Reaktionen fest.

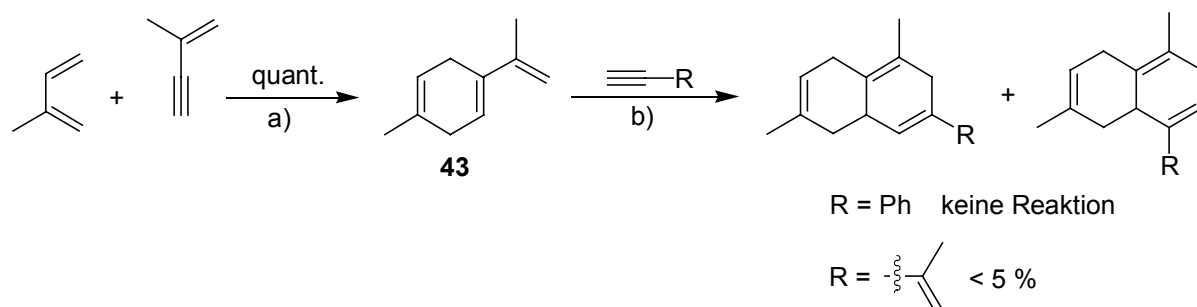
1.2 Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen

Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenzen mit 3-Methylbut-3-en-1-in

Nachdem gezeigt wurde, dass 1,3-Enine geeignete Substrate in der Homo-Diels-Alder-Reaktion waren, wurde ihre Anwendbarkeit in neutralen Diels-Alder-Reaktionen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 die neutrale Diels-Alder-Reaktion zwischen 3-Methylbut-3-en-1-in und einfachen 1,3-Dienen wie Isopren sowie 2,3-Dimethyl-1,3-butadien katalysierte. Mit nur 1.0 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurde eine sehr exotherme, schwierig kontrollierbare Reaktion beobachtet. Die entsprechenden Diels-Alder-Produkte **43** und **44** ließen sich in sehr guten Ausbeuten isolieren (siehe Schema 40). Die Regioselektivität bei der Reaktion Isopren war sehr gut (> 90 : 10), wobei wahrscheinlich aus sterischen Gründen das 1,4-substituierte Produkt **43** bevorzugt entstand.

Jedoch reagierte das Cycloaddukt **43** nur noch in Spuren bzw. nicht mehr in einer zweiten Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion. So wurden bei der Reaktion von Isopren mit einem Überschuss an 3-Methylbut-3-en-1-in die entsprechenden 1:2-Addukte nur in Spuren detektiert (GC- und GC-MS-Analyse). Bei der Reaktion zwischen **43** und Phenylacetylen wurde kein Produkt erhalten (Schema 39). Ganz allgemein scheinen trisubstituierte und höhere substituierte 1,3-Diene keine geeigneten Substrate für das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 zu sein.³⁸ Da es sich bei **43** um ein trisubstituiertes 1,3-Dien handelte, war somit die selektive Herstellung der Monoaddukte möglich. Eine Polymerisation von 3-Methylbut-3-en-1-in wurde demzufolge nicht beobachtet. Auch eine Domino-Reaktionssequenz aus zwei Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen war nicht möglich. Eine Ausnahme hierfür war das eben beschriebene Deltacyclin-Derivat **31**, das

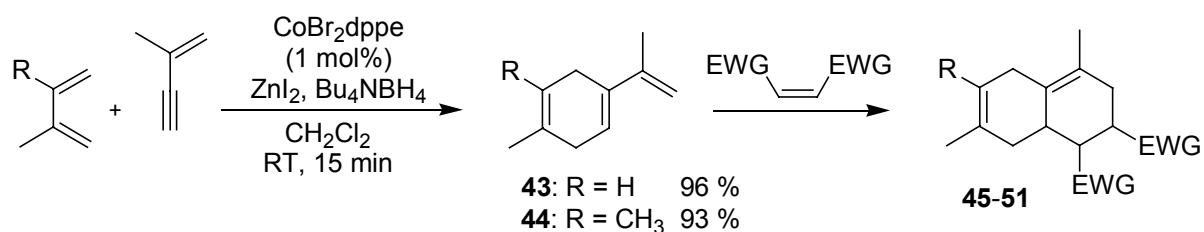
wahrscheinlich aufgrund seiner Ringspannung mit 3-Methylbut-3-en-1-in reagierte (siehe Schema 34).



Schema 39 Versuch der Durchführung einer Domino-Diels-Alder-Reaktion aus zwei neutralen Diels-Alder-Reaktionen


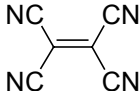
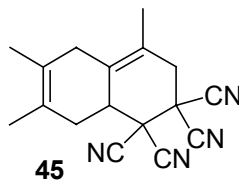

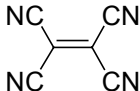
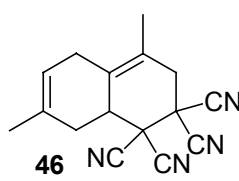

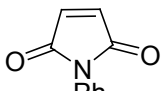
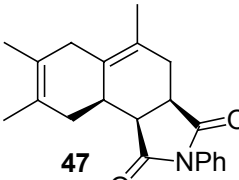

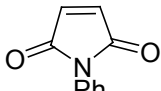
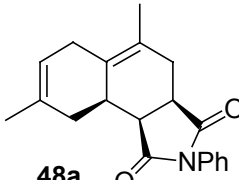

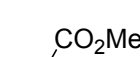
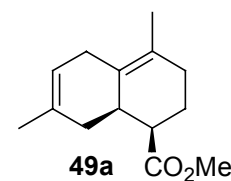

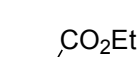
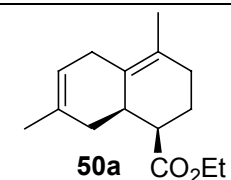

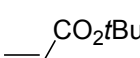

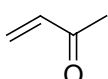
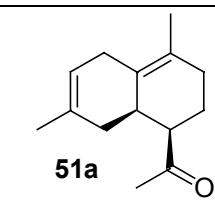
a) 1 mol % $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 , CH_2Cl_2 , RT, 15 min. b) 3 mol % $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 , CH_2Cl_2 , RT, 20 h.

Die Monoaddukte der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion **43** und **44** ließen sich in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit aktivierten Dienophilen abfangen (Schema 40 und Tabelle 2). Mit den symmetrischen, aktivierten Dienophilen Tetracyanoethylen und N-Phenylmaleimid wurden die entsprechenden Cycloaddukte **45-48** in sehr guten Ausbeuten und mit guter *endo*-Selektivität isoliert (Tabelle 2, Nr. 1-4). Die relative Konfiguration des Produkts **47** wurde durch NOESY abgesichert (Schema 41).



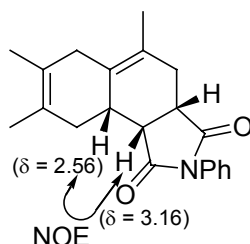
Schema 40 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 3-Methylbut-3-en-1-in

Tabelle 2 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 3-Methylbut-3-en-1-in

Nr.	1,3-Dien	Dienophil	Reaktionsbedingungen (normale Diels-Alder)	Produkt	Ausb. (%) ^[a]
1			Benzol, 2 h, RT	 45	80
2			Benzol, 2 h, RT	 46	87
3			Benzol, 16 h, 70 °C	 47	70
4			Benzol, 16 h, 70 °C	 48a	82 ^[b]
5			ZnI ₂ (1.0 eq.), CH ₂ Cl ₂ , Hydrochinon, 20 h, 40 °C	 49a	53 ^[c]
6			ZnI ₂ (1.0 eq.), CH ₂ Cl ₂ , 70 h, 40 °C	 50a	69 ^[d]
7			ZnI ₂ (1.0 eq.), CH ₂ Cl ₂ , 20 h, 40 °C	-	-
8			ZnI ₂ (0.60 eq.), CH ₂ Cl ₂ , 70 h, 40 °C	 51a	31 ^[e]

[a] Ausbeute über zwei Stufen. [b] Außerdem wurde das *exo*-Isomer **48b** mit einer Ausbeute von 8 % isoliert.
(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

[c] *Endo* (**49a**) : *exo* (**49b**) = 95 : 5, außerdem wurde 5 % des Regioisomers (**49c**) als nicht trennbares Gemisch isoliert. [d] *Endo* (**50a**) : *exo* (**50b**) = 83 : 17, außerdem wurde 7 % des Regioisomers (**50c**) als nicht trennbares Gemisch isoliert. [e] *Endo* (**51a**) : *exo* (**51b**) = 95 : 5, außerdem wurde 5 % des Regioisomers (**51c**) als nicht trennbares Gemisch isoliert.

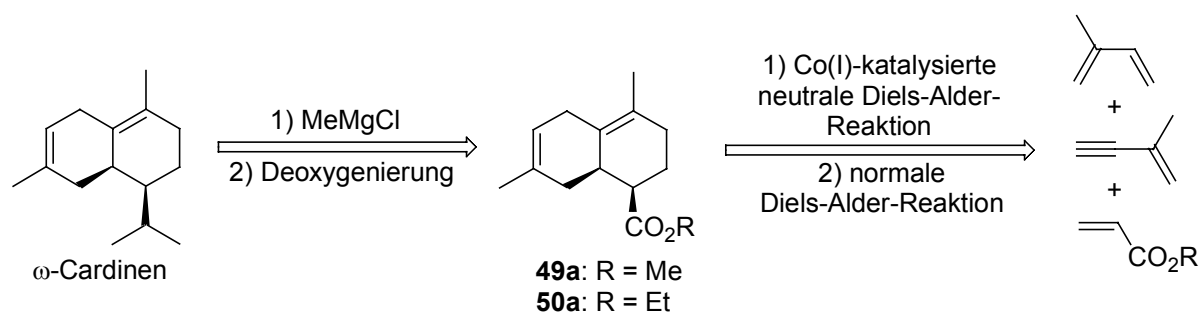


Schema 41 NOESY von **47**

Bisher wurde gezeigt, dass 3-Methylbut-3-en-1-in mit 1,3-Dienen unter Kobalt(I)-Katalyse nahezu quantitativ zu den entsprechenden Diels-Alder-Produkten reagierte. Hierbei entstanden konjugierte Diene, die mit symmetrischen und reaktiven Dienophilen (Tetracyanoethylen und N-Phenylmaleimid) in einer normalen Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden konnten. Die entsprechenden bicyclischen und tricyclischen Derivate wurden in sehr guten Ausbeuten und guten *endo*-Selektivitäten isoliert. Es war somit die effektive Durchführung einer Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion möglich. Da bei der normalen Diels-Alder-Reaktion keine chirale Information verwendet wurde, entstanden alle Produkte als Racemate. Im folgenden soll die Eignung von unsymmetrischen und weniger reaktiven Dienophilen untersucht werden. Im besonderen soll auch die Möglichkeit getestet werden, diese Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion in der Naturstoffsynthese zu nutzen.

Versuch der Synthese von ω -Cardinen

Die Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz könnte angewendet werden, um das natürliche Terpen ω -Cardinen³⁹ auf einfache Weise herzustellen, wenn als Dienophil in der normalen Diels-Alder-Reaktion ein Acrylester eingesetzt wird (Schema 42). Hier wurde die Synthese des Racemats versucht.

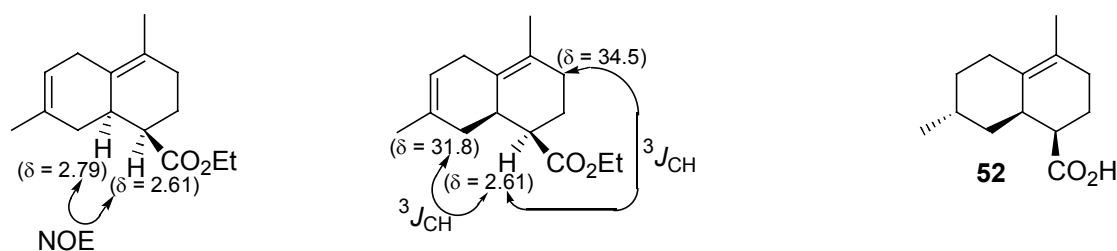


Schema 42 Retrosynthese von ω -Cardinen

Das Produkt der Kobalt(I)-katalysierten, neutralen Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und 3-Methylbut-3-en-1-in (Mentha-1,4,8-trien, **43**) wurde in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit Acrylsäureethylester abgefangen. Dabei wurde das Zwischenprodukt **50a** der ω -Cardinen-Synthese in guter Ausbeute, mit der erwarteten *endo*-Selektivität und der erwarteten Regio-chemie isoliert (Tabelle 2, Nr. 6). Eine optimale Ausbeute wurde mit der Aktivierung durch die milde Lewis-Säure ZnI_2 und bei der Durchführung der Domino-Diels-Alder-Reaktionssequenz im Eintopfverfahren erzielt. Da vollständiger Umsatz von Mentha-1,4,8-trien (**43**) beobachtet wurde (GC-Analyse), waren Ausbeuteverluste vermutlich auf Polymerisationsreaktionen zu-rückzuführen.

Der Einsatz von stärkeren Lewis-Säuren wie AlBr_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, TiCl_4 und TiCl_2Cp_2 , sowie die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen führte zu niedrigeren Ausbeuten bzw. zur vollständigen Unterdrückung der Diels-Alder-Reaktion. Anscheinend liefen unter diesen Bedingungen bevorzugt nicht erwünschte Reaktionen ab, z.B. Polymerisationen und Doppelbindungsumlagerungen zum aromatischen System.

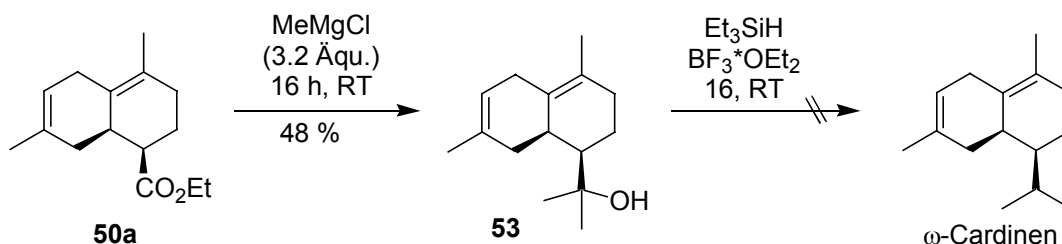
Die relative Konfiguration des Produkts **50a** wurde durch das NOESY- und seine Regiochemie durch das HMBC-Experiment abgesichert (Schema 43). Zusätzlich wurde die Struktur von **50a** abgesichert durch Vergleich mit der Röntgenstruktur des ähnlichen Derivats **52** (Schema 43), das *Dhaneshwar*⁴⁰ über einer Diels-Alder-Reaktion herstellte.



Schema 43 NOESY und HMBC von **50a** sowie Struktur von **52**

Die Selektivität der normalen Diels-Alder-Reaktion konnte noch erhöht werden, wenn als Dienophil in der normalen Diels-Alder-Reaktion Acrylsäuremethylester (Tabelle 2, Nr. 5) oder Methylvinylketon (Tabelle 2, Nr. 8) verwendet wurde. Aus den entstandenen Produkten **49a** und **51a** ließe sich über eine analoge Reaktionssequenz ebenfalls ω -Cardinen herstellen. Jedoch war in jenen Fällen die Ausbeute unter identischen Reaktionsbedingungen deutlich geringer. Die Ausbeute konnte auch durch Zusatz von Hydrochinon nicht gesteigert werden, wie für die Reaktion mit Acrylsäuremethylester gezeigt ist (Tabelle 2, Nr. 5). Hingegen reagierte Acrylsäure-*t*-butylester wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht mehr mit **43** in einer normalen Diels-Alder-Reaktion.

Um ω -Cardinen herzustellen, wurde der Ester **50a** mit einem Überschuss MeMgCl in einer *Grignard-Reaktion* umgesetzt, wobei der Alkohol **53** mit 48 % Ausbeute isoliert wurde. Jedoch war die Deoxygenierung mit Et₃SiH und BF₃·OEt₂ nicht erfolgreich (Schema 39).⁴¹



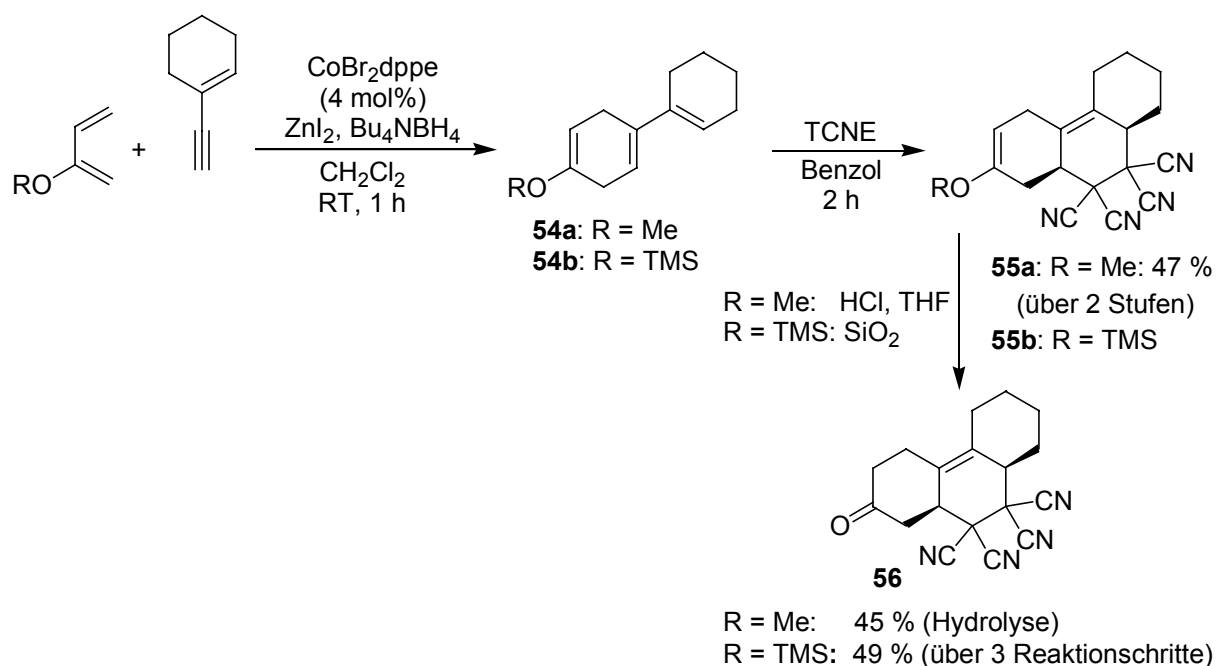
Schema 44 Versuch der Synthese von ω -Cardinen

Obwohl die Synthese von ω -Cardinen misslang, wurde dennoch gezeigt, dass prinzipiell die Herstellung dieses Naturstoffs über eine Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz als Schlüsselschritt möglich sein sollte. Mit Hilfe dieser Domi-no-Reaktionssequenz wurde das Intermediat **50a** in guter Ausbeute und Selektivität isoliert. Auch die Einführung der Methylgruppen durch eine *Grignard-Reaktion* war erfolgreich, wobei das Intermediat **53** erhalten wurde. Um ω -Cardinen zu erhalten, müssten jedoch noch geeignete Bedingungen für die Deoxygenierung von **53** gefunden werden.

Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenzen mit 1-Ethynylcyclohexen

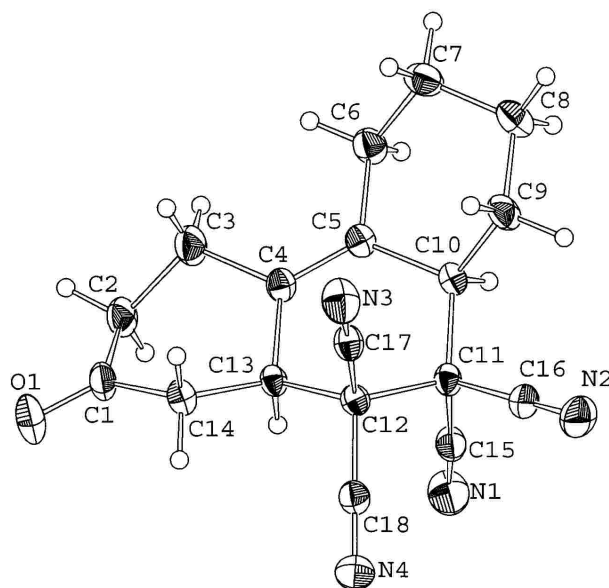
Wie bereits in der Einleitung erwähnt ist 1-Ethynylcyclohexen ein geeignetes Substrat für das Katalysatorsystem CoBr₂(dppe), ZnI₂, Bu₄NBH₄, und es wurden im Arbeitskreis *Hilt* bereits

zwei Domino-Reaktionssequenzen aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion durchgeführt.¹⁸ Hier wurde gezeigt, dass auch Sauerstoff-funktionalisierte 1,3-Diene (2-Methoxy-1,3-butadien und 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien) mit 1-Ethynylcyclohexen unter Kobalt(I)-Katalyse eine neutrale Diels-Alder-Reaktion eingingen (Schema 45). Dabei wurden bei quantitativen Umsatz von 1-Ethynylcyclohexen die 1,4-substituierten Produkte **54a** und **54b** in sehr guter Regioselektivität (> 90 : 10) gebildet (GC-MS-Analyse).



Schema 45 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 1-Ethynylcyclohexen

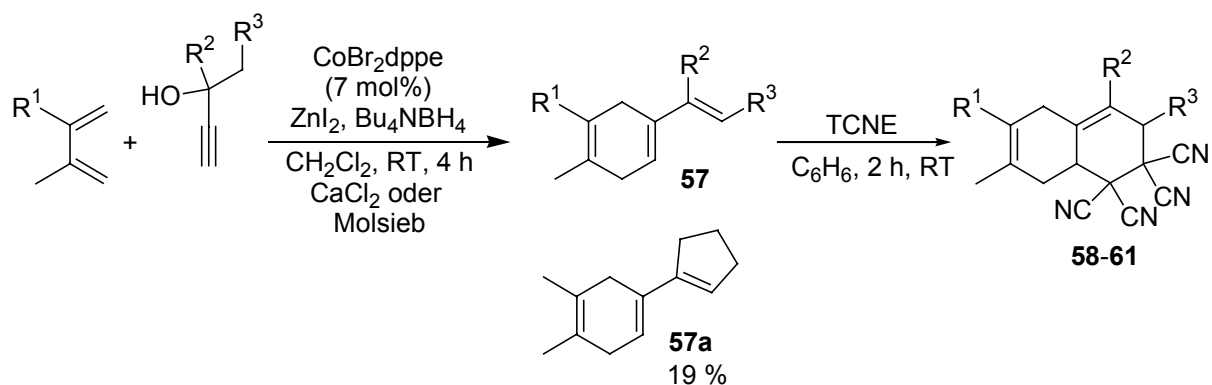
Da die Cycloaddukte **54a** und **54b** eine konjugierte 1,3-Dien-Einheit enthielten, konnten auch sie in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanoethylen abgefangen werden. Hierbei wurde das Methylenolether-Derivat **55a** mit einer Ausbeute von 47 % über zwei Stufen isoliert (Schema 45). Das Trimethylsilylenolether-Derivat **55b** hydrolysierte hingegen beim Versuch der säulenchromatographischen Reinigung zum Keton **56**, das mit einer Ausbeute von 49 % über 3 Reaktionsschritte erhalten wurde. Auch der Methylenolether **55a** konnte unter Standardbedingungen zum Keton **56** hydrolysiert werden, dessen Struktur durch Röntgenbeugung abgesichert wurde (Schema 46).



Schema 46 Röntgenstruktur von **56**

1-Alkinole als Substrate in der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion


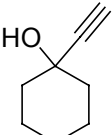
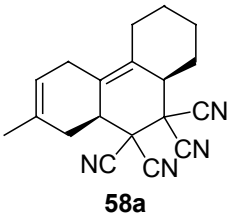

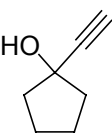
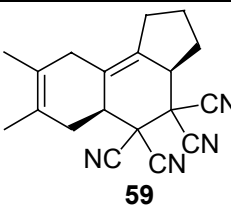

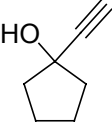
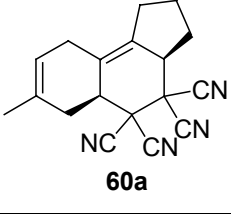

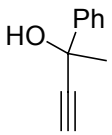
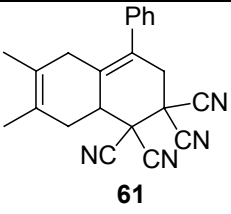
Da nur eine beschränkte Anzahl an 1,3-Eninen kommerziell erhältlich sind und deren Herstellung und Lagerung oftmals problematisch ist, wurden deren stabilere Vorstufen, eine Auswahl an 1-Alkinolen, als Substrate in der Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktion getestet. Hier-bei zeigte sich, dass unter Kobalt(I)-Katalyse bei Zugabe eines Überschusses an einem Trocknungsmittel, z.B. Molsieb, CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , ZnI_2 oder CuCl_2 , durch Reaktion eines 1-Alkinols mit einem 1,3-Dien direkt die entsprechenden dihydroaromatischen konjugierten Di-ene **57** erhalten wurden (Schema 47).



Schema 47 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 1-Alkinolen

Da Propargylalkohole keine geeigneten Substrate für das System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 sind,⁴² fand wahrscheinlich erst die Wasser-Eliminierung aus dem 1-Alkinol und anschließend die neutrale Diels-Alder-Reaktion zwischen dem gebildeten 1,3-Enin und dem 1,3-Dien statt. Jedoch entstanden bei dieser Reaktion viele nicht identifizierte Nebenprodukte (GC-Analyse), so dass die Ausbeuten der erwarteten Cycloaddukte (**57**) nur gering war. Die Ausbeute ließ sich auch durch Variation des Trocknungsmittels nicht steigern. So betrug die Ausbeute des Produkts **57a** der Reaktion zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1-Ethynylcyclohexanol nur 19 % (Schema 47). Die Nebenprodukte waren jedoch keine geeigneten Substrate für normale Diels-Alder-Reaktionen, so dass die Cycloaddukte **57** ohne Reinigung mit Tetra-cyanoethylen in einer normalen Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden konnten (Schema 47 und Tabelle 3).

Tabelle 3 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz mit 1-Alkinolen

Nr.	1,3-Dien	1-Alkinol	Produkt	Ausb. (%) ^[a]
1			 58a	23 ^[b]
2			 59	17
3			 60a	31 ^[c]
4			 61	Spuren ^[d]

[a] Ausbeute über zwei Stufen. [b] Als Regioisomerengemisch isoliert (Verhältnis **58a** : **58b** = 91 : 9, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$). [c] Als Regioisomerengemisch isoliert (Verhältnis **60a** : **60b** = 86 : 14, bestimmt durch GC-Analyse). [d] Es wurden 5 % verunreinigtes Produkt isoliert.

Wegen der Probleme bei der neutralen Diels-Alder-Reaktion war die Ausbeute dieser Domino-Reaktionssequenz im Fall der Reaktionen mit 1-Ethynylcyclohexanol und 1-Ethynylcyclopentanol nur sehr mäßig (Tabelle 3, Nr.1-3). Im Fall der Reaktion mit 3-Phenylbut-1-en trat bei der normalen Diels-Alder-Reaktion zusätzlich das Problem auf, dass das dihydroaromatische Intermediat zum entsprechenden Aromaten oxidierte. Somit wurde das Tetranitril **61** nach ausgedehnter Säulenchromatographie nur in etwa 5 % Ausbeute als verunreinigtes Produkt erhalten (Tabelle 3, Nr. 4).⁴³

Obwohl die direkte Durchführung der Domino-Reaktionssequenz ausgehend von 1-Alkinolen aus präparativer Sicht bisher keine befriedigenden Ergebnisse lieferte, wurde dennoch gezeigt, dass eine derartige Reaktionssequenz unter milden Reaktionsbedingungen möglich war. Nach weiterer Optimierung des Katalysators und der Reaktionsbedingungen könnte eventuell dieses Ziel erreicht werden.

Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 1,3-Enine geeignete Substrate für Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen waren. Beim Einsatz von unsymmetrischen 1,3-Dienen als Reaktionspartnern wurden sehr gute Selektivitäten beobachtet. Die entsprechenden Cyco-addukte konnten in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit reaktiven Dienophilen abgefangen werden. Mit dieser einfach durchzuführenden Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion konnten aus einfachen Startmaterialien komplexe polycyclische, polyfunktionalisierte Verbindungen mit guten Ausbeuten und Selektivitäten synthetisiert werden. Dabei wurden bis zu vier Stereo-zentren generiert. Eine Kontrolle der Stereochemie war jedoch mit dieser Reaktionssequenz nicht möglich.

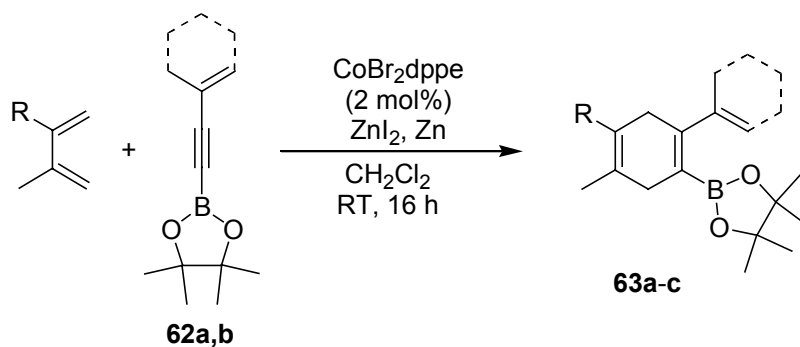
2 Vierkomponenten Domino-Reaktionen mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen

2.1 Durchführung der neutralen Diels-Alder-Reaktion mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt katalysiert das System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink Diels-Alder-Reaktionen zwischen Bor-funktionalisierten Alkinen und 1,3-Dienen.²⁵ Hierbei werden optimale Ausbeuten erzielt, wenn das bisher verwendete Reduktionsmittel Bu_4NBH_4 durch das mildere Reduktionsmittel Zink ersetzt wird, da mit Bu_4NBH_4 Nebenreaktionen wie die Reduktion der Dreifachbindung beobachtet werden. Es sind eine Reihe Alkynylboronester und Alkynyldialkylborane als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion geeignet. Dabei erweist sich der Einsatz von Alkynylpinakolboronestern als vorteilhaft. Denn bei der Reaktion dieser Derivate mit 1,3-Dienen entstehen relativ stabile Diels-Alder-Produkte. Ihre Isolierung ist somit deutlich einfacher als bei anderen Boran-Derivaten. So können die entsprechenden Cycloaddukte mühelos chromatographiert werden und sind in einer Inertatmosphäre unbeschränkt haltbar. Hingegen sind sie noch genügend reaktiv für weitere Umsetzungen wie *Suzuki-Kupplungen*. Bei der Reaktion mit unsymmetrischen 1,3-Dienen nehmen die Regioselektivitäten der Diels-Alder-Produkte beim Übergang von den 9-BBN-Derivaten über die Isopropylboronester zu den Pinakolboronestern zu.

Hier ist der Einsatz von Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen in der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und deren Weiterentwicklung zu einer 4-Komponenten Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion, einer normalen Diels-Alder-Reaktion und einer Allylierung beschrieben. Es wurde gezeigt, dass das System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink die Diels-Alder-Reaktion zwischen Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen (**62**) und 1,3-Dienen unter milden Bedingungen effektiv katalysierte (Schema 48 und Tabelle 4).

Die entsprechenden Diels-Alder-Produkte (**63**) wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert (Tabelle 4). Die Regioselektivität bei der Reaktion mit dem unsymmetrischen 1,3-Dien Isopren war sehr gut (> 95 : 5). Hierbei wurden wahrscheinlich aus sterischen Gründen die Regioisomere, bei denen die Methylgruppe des Isoprens und der Boron-Ester in *meta*-Relationen zueinander standen, bevorzugt gebildet (Tabelle 4, Nr. 2 und 3).



Schema 48 Bor-funktionalisierte 1,3-Enine als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion

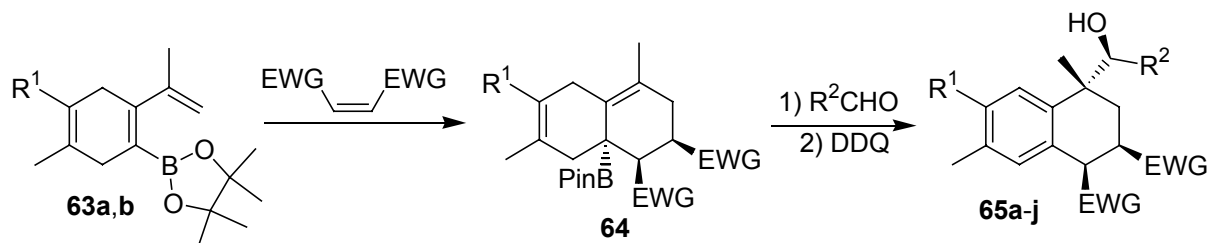
Tabelle 4 Bor-funktionalisierte 1,3-Enine in der neutralen Diels-Alder-Reaktion

Nr.	1,3-Dien	Bor-1,3-Enin (62)	Produkt (63)	Ausb. (%)
1				65
2				86
3				87

2.2 Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienylpinakolboronestern

Da die Produkte der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion (**63**) eine konjugierte 1,3-Dien-Einheit enthielten, waren sie ebenfalls als Substrate für normale Diels-Alder-Reaktionen geeignet. Nach der Umsetzung mit reaktiven Dienophilen entstanden Allylboran-Derivate (**64**). Diese wertvollen synthetischen Intermediate wurden im Eintopfverfahren mit

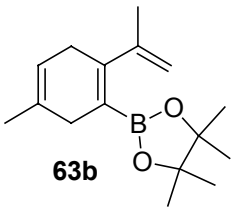
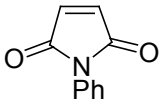
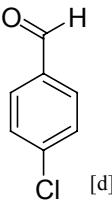
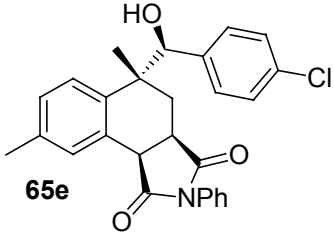
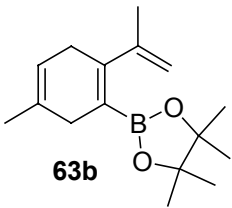
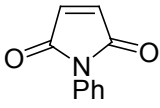
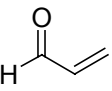
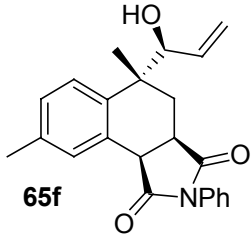
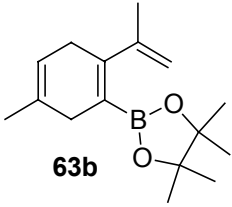
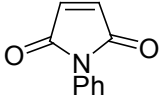
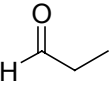
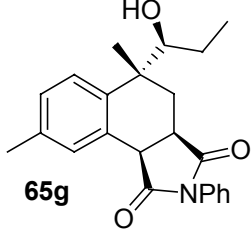
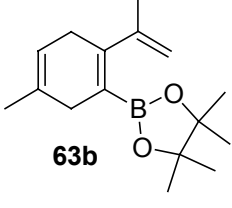
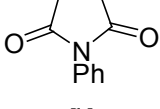
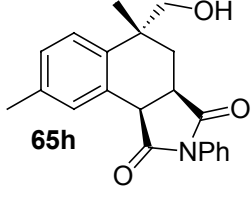
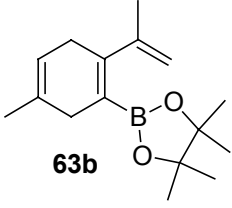
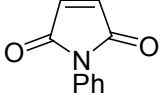

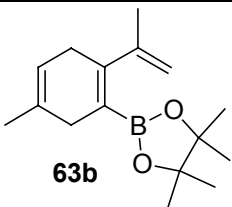
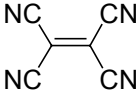
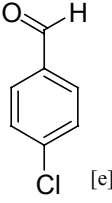
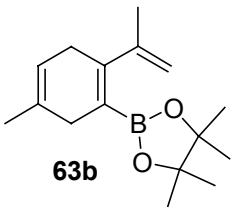
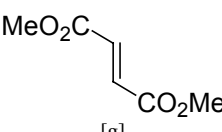
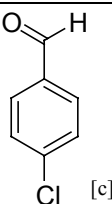
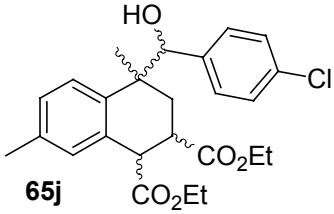
Aldehyden in einer Allylierungsreaktion umgesetzt.⁴⁴ Anschließend wurden die hierbei gebildeten dihydroaromatischen Homoallylkohole zu den entsprechenden Aromaten (**65**) oxidiert (Schema 49 und Tabelle 5).

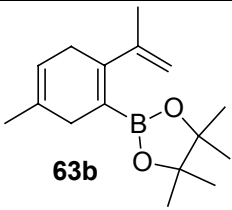
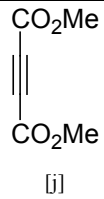
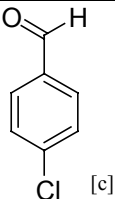
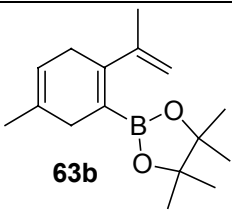
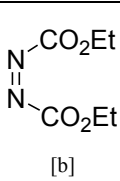
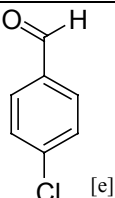
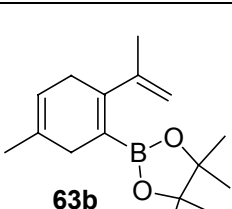
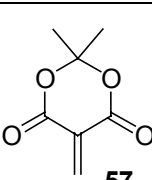
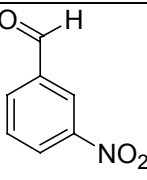
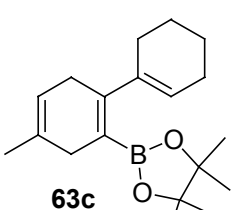
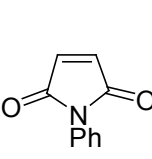
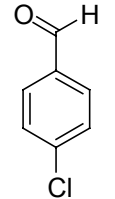
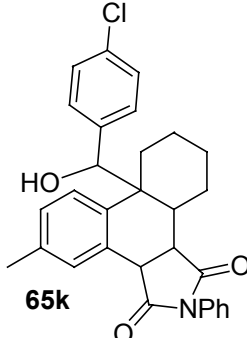
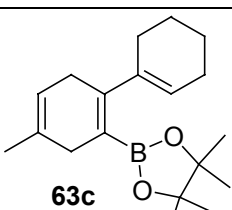
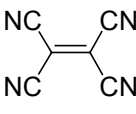


Schema 49 Diels-Alder – Allylierungs-Domino-Reaktionssequenz

Tabelle 5 Diels-Alder – Allylierungs-Domino-Reaktionssequenz

Nr.	1,3-Dien (63)	Dienophil	Aldehyd	Produkt (65)	Ausb. (%) ^[a]
1					83
2					77
3					67
4					48

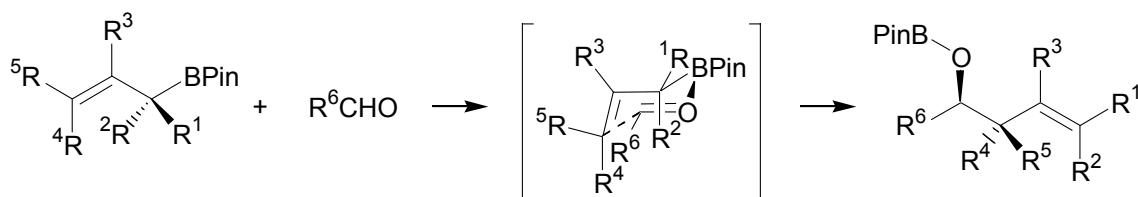
Nr.	1,3-Dien (63)	Dienophil	Aldehyd	Produkt (65)	Ausb. (%) ^[a]
5		 [b]	 [d]		56
6		 [b]	 [c]		71
7		 [b]	 [c]		61
8		 [b]	<i>p</i> -Formaldehyd [e]		69
9		 [b]	 [e]	-	-
10		 [f]	 [e]	-	-
11		 [g]	 [c]		< 30 ^[h]

Nr.	1,3-Dien (63)	Dienophil	Aldehyd	Produkt (65)	Ausb. (%) ^[a]
12	 63b	 [j]	 [c]	-	-
13	 63b	 [b]	 [e]	-	-
14	 63b	 57 [k]	 [c]	-	-
15	 63c	 [b]	 [c]	 65k	< 10 ^[l]
16	 63c	 [f]	-	-	-

[a] Ausbeute über drei Stufen. [b] Reaktionsbedingung der Diels-Alder-Reaktion: Toluol, 120 °C, 70 h. [c] Reaktionsbedingung der Allylierungsreaktion: Toluol, 40 °C, 16 h. [d] Reaktionsbedingung der Allylierungsreaktion: Toluol, RT, 16 h. [e] Reaktionsbedingung der Allylierungsreaktion: Toluol, 100 °C, 16 h. [f] Reaktionsbedingung der Diels-Alder-Reaktion: Toluol, RT, 16 h. [g] Reaktionsbedingung der Diels-Alder-Reaktion: Toluol, 120 °C, 170 h. [h] Als Produktgemisch isoliert, das 2 Diastereomere (Verhältnis ~ 1 : 1, bestimmt durch ¹H-NMR) in Form des Aromaten und des Dihydroaromaten sowie weitere Verunreinigungen enthält. [j] Reaktionsbedingung der Diels-Alder-Reaktion: neat, 120 °C, 70 h. [k] Das Dienophil wurde in situ gebildet (siehe Schema 52). [l] Als Produktgemisch bestehend aus dem Aromaten, dem Dihydroaromaten und weiteren Verunreinigungen isoliert.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde gezeigt, dass die 2-Isopropenyl-substituierten 1,3-Dienylboronester **63a** und **63b** mit dem reaktiven Dienophil N-Phenylmaleimid effektiv in einer normalen Diels-Alder-Reaktion reagierten. Die intermediären Allylboran-Derivate **64** wurden mit einer Reihe von Aldehyden abgefangen. Hierbei konnten aromatische Aldehyde (Tabelle 5, Nr. 1-5), α,β -ungesättigte Aldehyde (Tabelle 5, Nr. 6), aliphatische Aldehyde (Tabelle 5, Nr. 7) und Formaldehyd (Tabelle 5, Nr. 8) verwendet werden. Nach der Oxidation mit DDQ wurden die entsprechenden Produkte **65a-h** in guten bis sehr guten Ausbeuten und sehr guten Diastereoselektivitäten isoliert. Da bei diesen Reaktionen keine chirale Information verwendet wurde, liegen alle Produkte als Racemate vor. Die relative Konfiguration der Produkte wurde durch Röntgenbeugung des Derivats **65e** bestimmt.^{25b} Aber die Allylierungsreaktion mit Ketonen konnte wegen ihrer geringeren Elektrophilie im Vergleich zu Aldehyden nicht erfolgreich durchgeführt werden (Tabelle 5, Nr. 9).

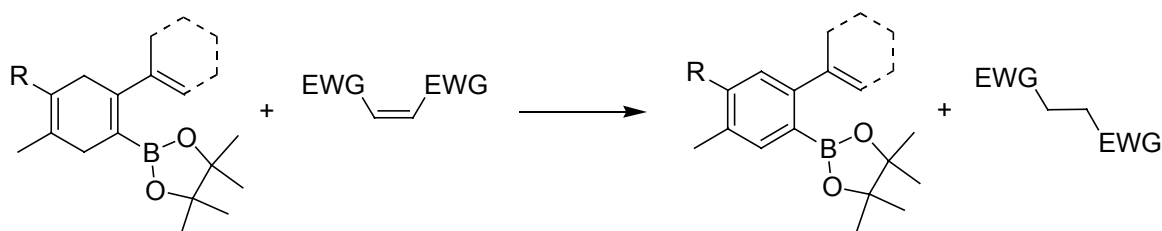
Die sehr gute Diastereoselektivität und die relative Konfiguration der Produkte **65a-h** kann dadurch erklärt werden, dass die Diels-Alder-Reaktion zwischen den 1,3-Dienylboronestern **63a,b** und N-Phenylmaleimid *endo*-selektiv erfolgte. Bei der nachfolgenden Umsetzung der gebildeten Allylborane **64** mit den Aldehyden wurde die Konfiguration des Bor-Substituenten auf das neugebildete Stereozentrum übertragen. Denn der angreifende Aldehyd und der Bor-Substituent müssen auf der selben Seite stehen, da die Addition von Aldehyden an Allylborane über einen cyclischen Übergangszustand verläuft (Schema 50).⁴⁴



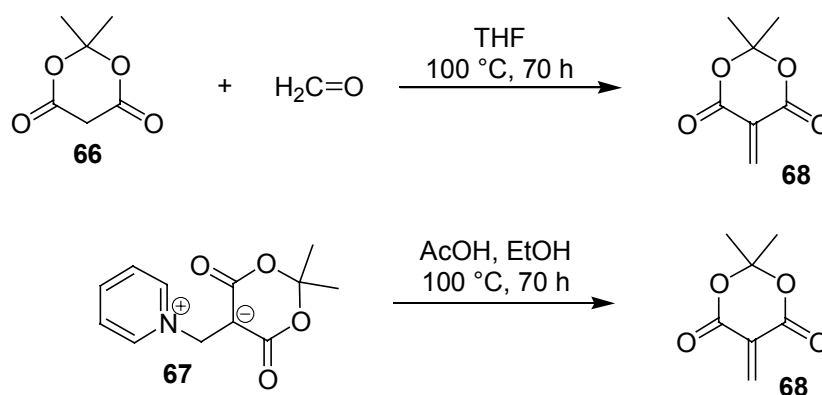
Schema 50 Mechanismus der Addition von Allylboranen an Aldehyde

Bei der Verwendung von anderen Dienophilen als N-Phenylmaleimid in der normalen Diels-Alder-Reaktion trat das Problem auf, dass die Oxidation der dihydroaromatischen Boronester durch die Dienophile ähnlich schnell oder schneller als die Diels-Alder-Reaktion verlief (Schema 51). So entstand bei der Reaktion zwischen **63b** und Tetracyanoethylen (Tabelle 5, Nr. 10) eine Mischung aus dem Diels-Alder- und dem oxidierten Produkt (GC-MS-Analyse). Das Diels-Alder-Produkt reagierte selbst bei hoher Temperatur nicht mit 4-Chlorbenzaldehyd in einer Allylierungsreaktion (GC-MS- und DC-Kontrolle). Wegen der geschilderten Probleme bei der Diels-Alder-Reaktion konnten bei den Reaktionssequenzen mit

Acetylendicarbonsäure-methylester und Diazocarbonsäuremethylester als Dienophil-Komponenten kein Produkt isoliert werden (Tabelle 5, Nr. 12 und 13). Auch die Umsetzungen mit den Vorstufen der Methylen-Meldrum's Säure **66** und **67** misslangen (Tabelle 5, Nr. 14). Das instabile Dienophil Methylen-Meldrum's Säure (**68**) wurde hierbei in situ aus Meldrum's Säure (**66**) und Formaldehyd⁴⁵ sowie in einem weiteren Versuch aus dem internen Pyridinium-Salz⁴⁶ **67** gebildet (Schema 52). Das Produkt **65j** der mit Fumarsäuredimethylester als Dienophil-Komponente wurde nur mit mäßiger Ausbeute und schlechter Diastereoselektivität isoliert (Tabelle 5, Nr. 11).⁴⁷



Schema 51 Oxidation der dihydroaromatischen Boronester durch Dienophile



Schema 52 Bildung von Methylen-Meldrum's Säure in situ und Reaktionsbedingungen für die Diels-Alder-Reaktion mit **63b**

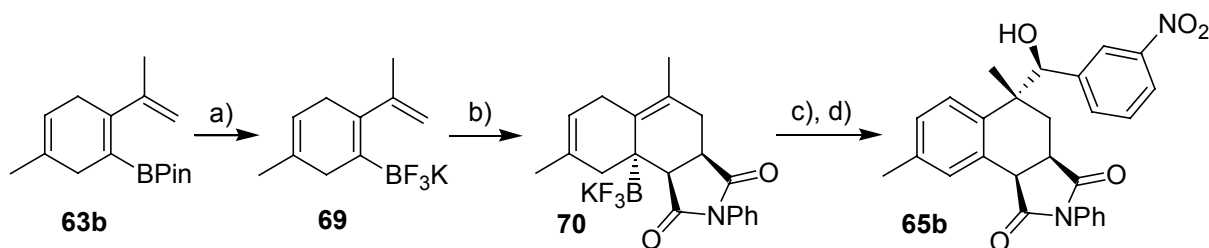
Auch waren die Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenzen mit dem Cyclohexenyl-substituierten 1,3-Dienylboronester **63c** als Dien-Komponente nicht erfolgreich. Während der Iso-propenylsubstituierte Boronester **63b** erfolgreich in einer Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit N-Phenylmaleimid und 4-Chlorbenzaldehyd umgesetzt wurde (Tabelle 5, Nr. 5), konnte das Produkt **65k** der analogen Reaktionssequenz mit dem Cyclohexenyl-substituierten Boronester **63c** nur in Spuren isoliert werden (Tabelle 5, Nr. 15).⁴⁸ Der Versuch der Diels-Alder-Reaktion zwischen **63c** und Tetracyanoethylen führte

hingegen zur vollständigen Oxidation von **63c** (Tabelle 15, Nr. 16) (GC-MS-Analyse). Diese Ergebnisse könnten durch sterische Effekte erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bor-substituierten 1,3-Diene **63a** und **63b** effektiv in einer Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit N-Phenylmaleimid und einer Reihe Aldehyden umgesetzt werden konnten. Hierbei entstanden durch eine einfach durchführbare Reaktionssequenz in guten bis sehr guten Ausbeuten polycyclische, polyfunktionalisierte Alkohole. Dabei wurden vier Stereozentren generiert, wobei sehr gute Diastereoselektivitäten erzielt wurden. Der Einsatz von dem Bor-substituierten 1,3-Dien **63c** sowie von anderen Dienophilen als N-Phenylmaleimid führte hingegen nicht zum Erfolg.

2.3 Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienyltrifluorboraten

Da die Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz in der bisher beschriebenen Form nur eine beschränkte Anwendungsbreite besitzt, wäre die Entwicklung einer breiter anwendbaren Methode wünschenswert. Dieses Problem könnte gelöst werden, wenn anstatt der Pinakolboron-ester **63** die entsprechenden Trifluorborate⁴⁹ verwendet werden, die leicht aus den Boronestern zugänglich sind (Schema 53).



Schema 53 Diels-Alder – Allylierungs-Domino-Reaktionssequenz

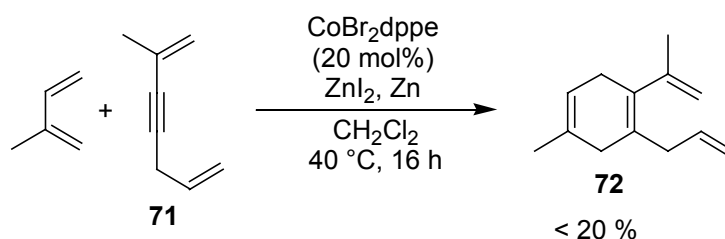
a) KHF_2 (5.4 eq.), H_2O , THF, RT \rightarrow 40 °C, 20 h; 74 %. b) N-Phenylmaleimid (1.3 eq.), THF, 100 °C, 20 h. c) CH_2Cl_2 , 3-Nitrobenzaldehyd (1.5 eq.), $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.0 eq.), -78 °C, 3 h. d) DDQ (1.5 eq.), RT, 4 h; 64 % (über 3 Stufen).

Um die Eignung von Trifluorboraten in der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz zu testen, wurde das Trifluorborat-substituierte 1,3-Dien **69** mit N-Phenylmaleimid in einer Diels-Alder-Reaktion umgesetzt. Dabei wurde das Allyltrifluorborat-Derivat **70** gebildet. Dieses wurde in einer Eintopfreaktion mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ behandelt, wobei unter Fluorid-Abstraktion aus dem sehr stabilen Trifluorborat-Derivat **70** das entsprechende hochreaktive

Difluorboran gebildet wurde. Das intermediäre Difluorboran-Derivat wurde mit 3-Nitrobenzaldehyd unter sehr milden Bedingungen in einer Allylierungsreaktion umgesetzt.⁵⁰ Nach Oxidation des hierbei gebildeten dihydroaromatischen Homoallylkohols mit DDQ wurde der aromatische Alkohol **65b** mit einer nicht optimierten Ausbeute von 64 % über drei Stufen isoliert (Schema 53). Ob sich die Ausbeute weiter optimieren lässt und ob die Reaktionssequenz breiter anwendbar ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

3 Weitere 1,3-Enine als Substrate in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion

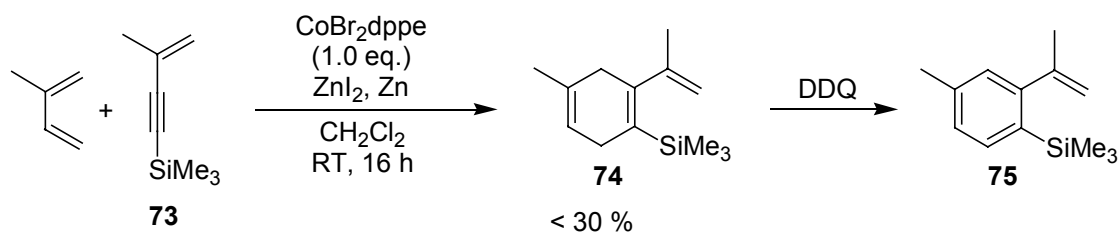
Es wurde zuvor gezeigt, dass einfache 1,3-Enine wie 3-Methylbuten-3-en-1-in und 1-Ethynylcyclohexen als Substrate für das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 geeignet waren. Im folgenden wurde die Anwendbarkeit von 2-Methylhepta-1,7-dien-3-in (**71**) untersucht, das neben einer 1,3-Enin-Einheit noch eine Allyl-Einheit enthält. Jedoch ergaben GC- und GC-MS-Analysen, dass ein 1:1-Addukt nur mit einer Ausbeute von maximal 20 % gebildet wurde, selbst wenn die Reaktion mit hohen Katalysatorbeladungen und erhöhter Temperatur durchgeführt wurde (Schema 54).



Schema 54 2-Methylhepta-1,7-dien-3-in als Substrat in der neutralen Diels-Alder-Reaktion

Beim 1:1-Addukt könnte es sich um ein 1,4-Hydrovinylierungs- oder um ein Diels-Alder-Produkt handeln. Da mit dem Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 die Diels-Alder-Reaktion schneller abläuft als die 1,4-Hydrovinylierung, ist anzunehmen, dass das Diels-Alder-Produkt gebildet wurde. Aus sterischen Gründen entstand hierbei wahrscheinlich das Regioisomer **72** (Schema 54). Der Ersatz von dppe durch zwei Äquivalente PPh_3 führte ausschließlich zur Polymerisation des Startmaterials (GC-Analyse).

Auch wurde die Eignung von 3-Methyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (**73**) als Substrat in der neutralen Diels-Alder-Reaktion untersucht. Im Fall des Erfolges der neutralen Diels-Alder-Reaktion wäre eine analoge 4-Komponenten-Domino-Reaktionssequenz wie mit den Borfunktionalisierten 1,3-Eninen möglich (siehe Kapitel 2), wobei regioisomere Produkte gebildet werden könnten.⁵¹ Jedoch zeigte sich, dass das System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink die Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und **73** nur sehr ineffektiv katalysierte. Der Grund hierfür war vermutlich, dass **73** sterisch zu anspruchsvoll für den Katalysator war. So entstand selbst bei der Verwendung von stöchiometrischen Mengen $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ das Diels-Alder-Produkt **74** nur in Ausbeuten von weniger als 30 % (Schema 55).



Schema 55 Diels-Alder-Reaktion zwischen **73** und Isopren

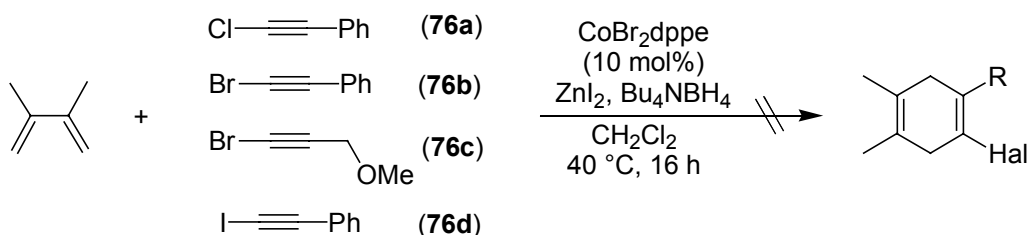
Bei dieser Reaktion wurden viele unidentifizierte Nebenprodukte beobachtet, weswegen die Reinigung des Produkts sehr schwierig war. Jedoch konnte nach der Oxidation mit DDQ der entsprechende Aromat **75** in ausreichender Reinheit isoliert werden, um ihn durch ^1H -NMR-Spektroskopie zu charakterisieren.⁵² Anzumerken ist, dass aufgrund der ^1H -NMR-Daten auch das Regioisomer von **75** entstanden sein könnte. Jedoch sollte die Bildung von **75** aus sterischen Gründen bevorzugt sein. Die Durchführung der Reaktion zwischen **73** und Isopren bei höherer Temperatur führte nicht zum Erfolg, da hier die vermehrte Bildung von Nebenprodukten beobachtet wurde. Auch war der Ersatz von dppe durch andere Liganden wie PnBu_3 , PPh_3 und dem zu dppe analogen Bissulfid $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ ⁵³ nicht erfolgreich.

4 Halogen-funktionalisierte Alkine als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen

Nachdem die Verwendbarkeit von 1,3-Eninen in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion gezeigt wurde, sollten Untersuchungen durchgeführt werden, welche funktionellen Gruppen in der Alkin-Komponente das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4 außerdem akzeptiert. Im Arbeitskreis *Hilt* wurde bereits festgestellt, dass das System Diels-Alder-Reaktionen zwischen nicht aktivierten Sauerstoff-,²⁴ Silicium-¹⁸ sowie Bor-funktionalisierten²⁵ Alkinen und 1,3-Dienen effektiv katalysiert. Hier wurde die Verwendbarkeit von Halogen-funktionalisierten Alkinen untersucht.

1-Halogenalkine

Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass 1-Chloralkine, 1-Bromalkine und 1-Iodalkine unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 keine Diels-Alder-Reaktionen mit 1,3-Dienen eingingen. So wurde bei den Umsetzungen der Phenyl-substituierten 1-Halogenalkine **76a**, **76b** und **76d**, sowie des sterisch weniger anspruchsvollen 1-Bromalkins **76c** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien selbst unter Verwendung von höheren Katalysatorbeladungen und erhöhter Reaktionstemperatur kein Diels-Alder-Produkt beobachtet (Schema 56).



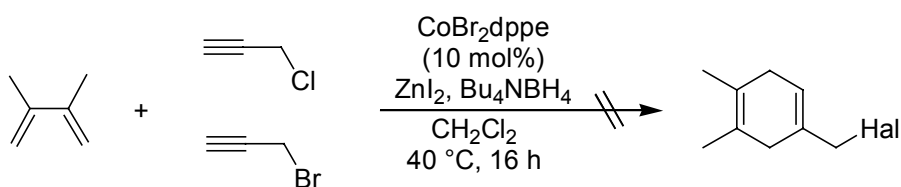
Schema 56 Versuch der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion zwischen 1-Halogen-alkinen und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Auch die Reaktionstemperatur weiter zu erhöhen wird wahrscheinlich nicht erfolgreich sein, da bei den gewählten Reaktionsbedingungen bereits Nebenreaktionen wie die Oligomerisierung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien abliefen (GC- und GC-MS-Analyse). Im Fall des 1-Iodalkins **76d** wurde außerdem die Spaltung der C-I-Bindung beobachtet. Diese Ergebnisse können damit erklärt werden, dass eine oxidative Addition der 1-Halogenalkine an

die niedervalenten Kobalt(I)-Spezies stattfand. Die hierbei gebildeten Kobalt(III)-Komplexe katalysierten die Diels-Alder-Reaktion nicht mehr.

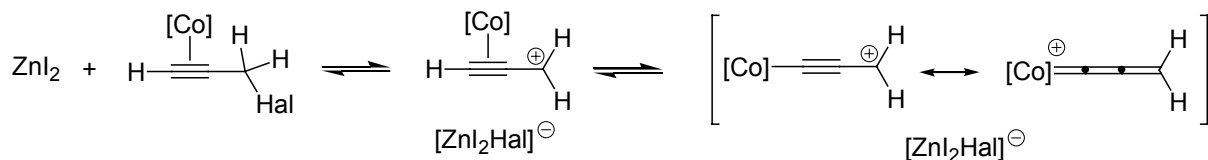
Propargylhalogenide

Ebenso wie 1-Halogenalkine waren Propargylchlorid und Propargylbromid keine geeigneten Substrate für das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 . So wurden bei deren Umsetzungen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien keine Diels-Alder-Produkte, sondern nur die Oligomersierung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und die Reduktion des Propargylhalogenids beobachtet (Schema 57).



Schema 57 Versuch der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion zwischen Propargylhalogeniden und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Die Unreaktivität der Propargylhalogenide kann dadurch erklärt werden, dass nach der Koordination des Alkins an das Kobalt-Zentrum in Analogie zur *Nicholas-Reaktion*⁵⁴ ein stabilisiertes Propargyl-Kation entstand, das nicht mehr in einer Diels-Alder-Reaktion reagierte (Schema 58). Auch ist eine oxidative Addition des Propargylhalogenids an die niedervalente Kobalt-Spezies möglich.

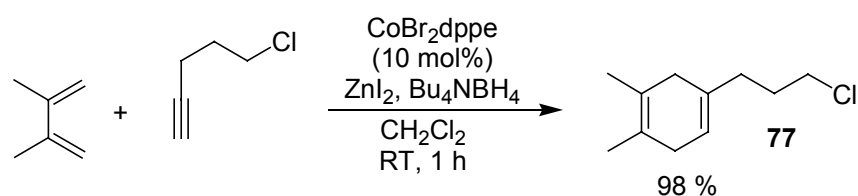


Schema 58 Bildung von Propargyl-Kationen aus Propargylhalogeniden

5-Chlor-1-pentin

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten 1-Halogenalkinen und Propargylhalogeniden verlief die Diels-Alder-Reaktion zwischen 5-Chlor-1-pentin und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 erfolgreich. Das Diels-Alder-Produkt **77**

wurde in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert (Schema 59).⁵⁵ Der Grund dafür war, dass das Halogenid hier weiter vom Reaktionszentrum entfernt war. Ebenso wurde im Arbeitskreis *Hilt* gezeigt, dass Bromarylalkine, bei denen das Halogenid ebenfalls weiter vom Reaktionszentrum entfernt war, als Substrate in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden konnten (siehe Schema 13 in der Einleitung).^{19,26}



Schema 59 Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktion zwischen 5-Chlor-1-pentin und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

5 Alkynylarylsulfide als Dienophile in neutralen Diels-Alder-Reaktionen

Als nächstes wurde die Anwendbarkeit von Alkynylsulfiden in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion untersucht. Im Arbeitskreis *Hilt* wurde bereits festgestellt, dass das Katalysatorsystem (CoBr_2dppe , ZnI_2 , Zink) 2-Alkynylthiophene, bei denen der Schwefel weit vom Reaktionszentrum entfernt und in einem aromatischen System eingebunden ist, als Substrate akzeptiert.^{19,26} Hier wird der Einsatz von Alkynylarylsulfiden, bei denen der Schwefel dem Reaktionszentrum direkt benachbart ist, als Dienophil-Komponente in der Diels-Alder-Reaktion beschrieben. In der Literatur⁵⁶ sind nur wenige Beispiele für thermische Diels-Alder-Reaktionen mit neutralen Bedarf zwischen nicht aktivierten Alkynylsulfiden und 1,3-Dienen beschrieben. Dabei wurden entweder reaktive Substrate eingesetzt, oder die Reaktionen wurden unter drastischen Reaktionsbedingungen mit schlechter Ausbeute durchgeführt. Beispiele für entsprechende Übergangsmetall-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen sind bisher nicht beschrieben. Dagegen sind Titan-katalysierte asymmetrische [2 + 2]-Cycloadditionen zwischen Alkynyl-alkylsulfiden und elektronenarmen Alkenen bekannt.⁵⁷ Jedoch wirkt der Titan-Katalysator ($\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$) in diesen Reaktionen als Lewis-Säure.

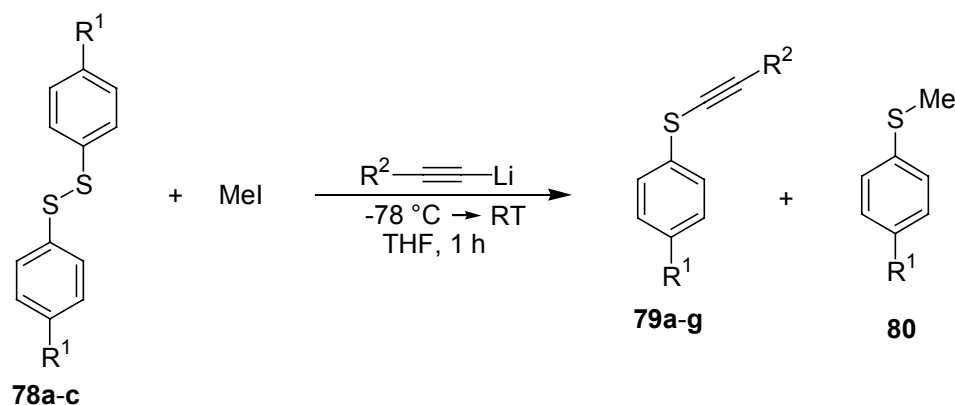
5.1 Herstellung der Alkynylarylsulfide

Um die Alkynylarylsulfide als Substrate zu testen, war zunächst ein effizienter Zugang zu dieser Substanzklasse notwendig.⁵⁸ Als Startmaterialien hierfür eigneten sich Diaryldisulfide oder Arylthiole, da sie kommerziell erhältlich sind oder nach Literaturvorschriften im großen Maßstab aus einfachen Edukten hergestellt werden konnten (siehe experimenteller Teil).

Herstellung der Alkynylarylsulfide aus Diaryldisulfiden

*MaGee*⁵⁹ entwickelte eine allgemeine Methode für die Herstellung von Alkynylphenylsulfiden. Hierfür wurde eine Lösung von äquimolaren Mengen Diphenyldisulfid und Methyljodid mit einer Reihe funktionalisierter Alkynyllithium-Verbindungen, die in situ aus den entsprechenden Alkinen gebildet wurden, umgesetzt.

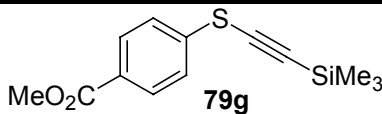
Anhand Schema 60 und Tabelle 6 ist gezeigt, dass als Disulfid-Komponente nicht nur Diphenyldisulfid (**78a**), sondern auch die funktionalisierten Diaryldisulfide **78b** und **78c** geeignet waren. Die geringe Ausbeute des Produkts **79c** von nur 18 % ist darauf zurückzuführen, dass sich **79c** während der Kugelrohrdestillation teilweise zersetzte (Tabelle 6, Nr. 3).



Schema 60 Herstellung von Alkynylarylsulfiden aus Diaryldisulfiden

Tabelle 6 Herstellung von Alkynylarylsulfiden aus Diaryldisulfiden

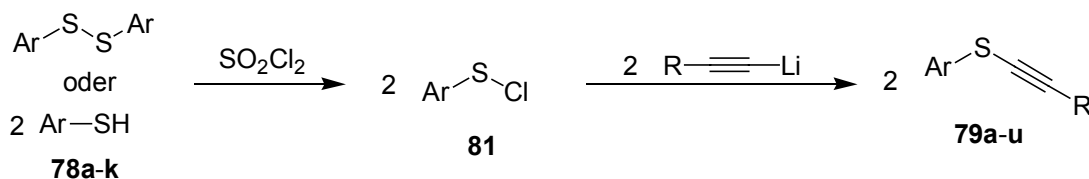
Nr.	R ¹	Alkin	Produkt (79)	Ausb. (%)
1	H (78a)	\equiv -Hex	 79a	74
2	H (78a)	 \equiv -CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OBn	 79b	59
3	OMe (78b)	\equiv -Hex	 79c	18
4	CO ₂ Me (78c)	\equiv -Hex	 79d	73
5	CO ₂ Me (78c)	\equiv -Ph	 79e	68
6	CO ₂ Me (78c)	 \equiv -CH ₂ OMe	 79f	73

7	CO ₂ Me (78c)	$\equiv\text{SiMe}_3$	 79g	58
---	--------------------------------------	-----------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Jedoch wurde bei dieser Methode die Methylgruppe vom Methylodid auf ein Schwefelatom des Disulfids (**78**) übertragen, so dass nur ein Schwefel-Atom von **78** für die Synthese der Alkynylarylsulfide (**79**) nutzbar war und in stöchiometrischen Mengen die entsprechenden Thio-anisole (**80**) als Nebenprodukte gebildet wurden. Da diese Methode demzufolge vor allem im Fall von funktionalisierten Diaryldisulfiden wenig ökonomisch war und die Trennung der ge-wünschten Produkte (**79a-g**) von den entsprechenden Nebenprodukten (**80**) nicht immer ein-fach war, wäre die Entwicklung einer effizienteren Methode wünschenswert.

Herstellung der Alkynylarylsulfide aus Arylsulfenylchloriden

Wie *Maruyama*⁶⁰ bereits an einem Beispiel zeigte, reagieren Arylsulfenylchloride, die leicht aus den entsprechenden Diaryldisulfiden oder Arylthiolen zugänglich sind, glatt mit Alkynyllithium-Verbindungen zu Alkynylarylsulfiden. Hier ist die breite Anwendbarkeit dieser Methode ge-zeigt. In Analogie zu einer Vorschrift von *Harpp*⁶¹ wurden die Diaryldisulfide oder die Aryl-thiole (**78a-k**) mit Sulfurylchlorid in die entsprechenden Arylsulfenylchloride (**81**) überführt. Diese wurden ohne Reinigung mit den Alkynyllithium-Verbindungen, die in situ aus den ent-sprechenden Alkinen gebildet wurden, umgesetzt. Mit dieser Reaktionssequenz wurden in zum Teil recht guten Ausbeuten die entsprechenden Alkynylarylsulfide (**79a-u**) erhalten (Schema 61 und Tabelle 7).

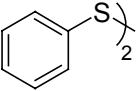
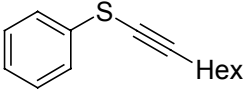
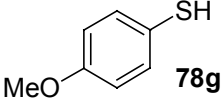
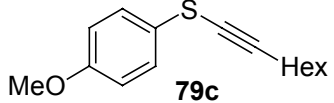
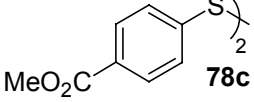
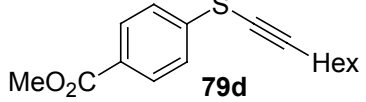
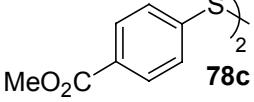
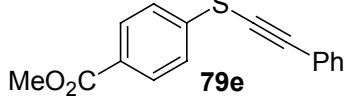
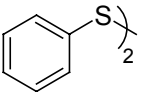
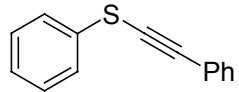
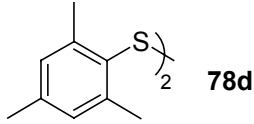
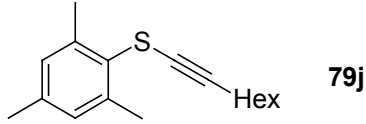
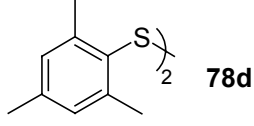
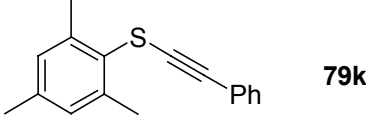
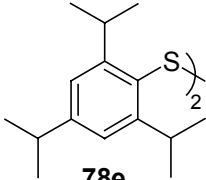
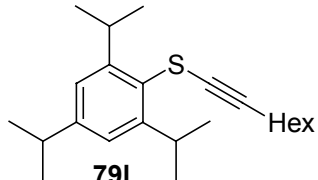
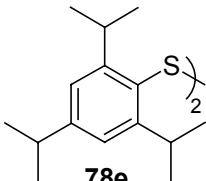
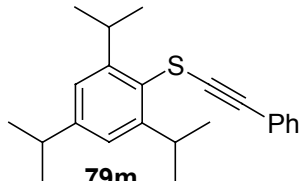


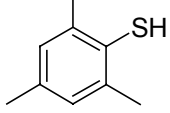
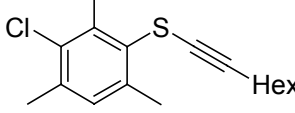
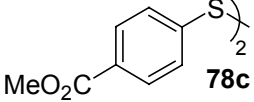
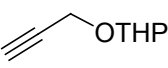
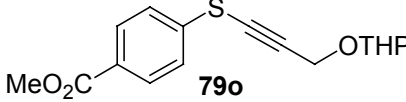
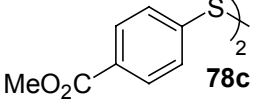
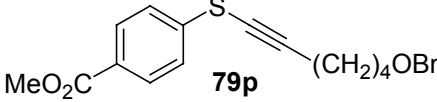
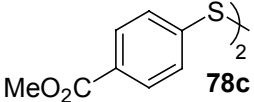
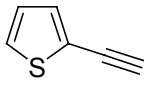
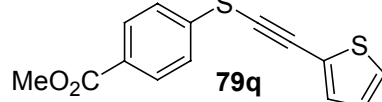
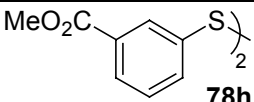
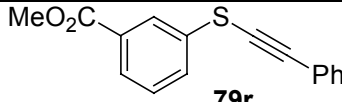
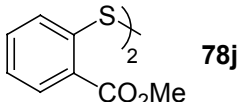
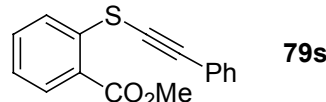
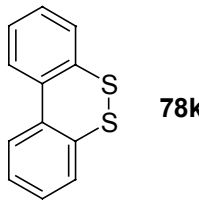
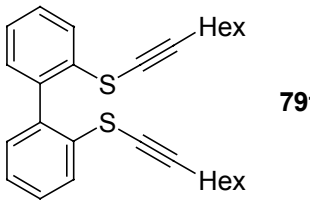
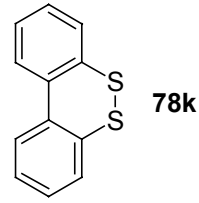
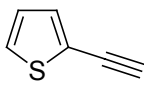
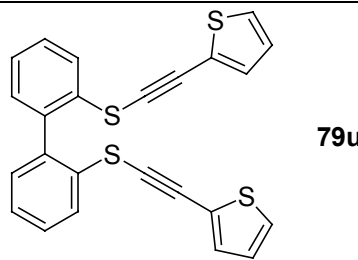
Schema 61 Herstellung von Alkynylarylsulfiden aus Arylsulfenylchloriden

Es konnten hierbei neben Diphenyldisulfid (**78a**) (Tabelle 7, Nr. 1 und 5) auch sterisch gehin-derte Diaryldisulfide (Tabelle 7, Nr. 6-9) und Ester- sowie Ether-funktionalisierte Diaryldisul-fide bzw. Arylthiole (Tabelle 7, Nr. 2-4 und 11-15) eingesetzt werden. Auch war die Synthese von chlorierten Alkynylarylsulfiden möglich, wenn die Diaryldisulfide bzw. die Arylthiole mit einem Überschuss an Sulfurylchlorid behandelt wurden (Tabelle 7, Nr. 10). Ebenfalls war die Herstellung von Bisalkynylarylsulfiden möglich, wenn als Ausgangsverbindungen cyclische

Disulfide verwendet wurden. Allerdings wurden hierbei nur mäßige Ausbeuten erzielt (Tabelle 7, Nr. 16 und 17). In der Alkin-Komponente wurden Ether- und Thienyl-Funktionalitäten ak-zeptiert (Tabelle 7, Nr. 11 und 12 bzw. 13 und 17).

Tabelle 7 Herstellung von Alkinylarylsulfiden aus Arylsulfenylchloriden

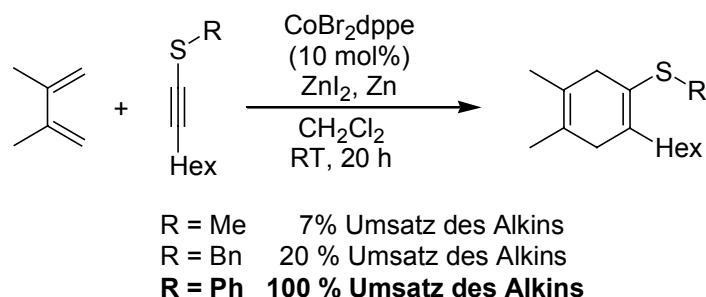
Nr.	Diaryldisulfid bzw. Arylthiol (78)	Alkin	Produkt (79)	Ausb. (%) ^[a]
1	 78a	\equiv —Hex	 79a	52
2	 78g	\equiv —Hex	 79c	50
3	 78c	\equiv —Hex	 79d	73
4	 78c	\equiv —Ph	 79e	73
5	 78a	\equiv —Ph	 79h	73
6	 78d	\equiv —Hex	 79j	74
7	 78d	\equiv —Ph	 79k	45
8	 78e	\equiv —Hex	 79l	62
9	 78e	\equiv —Ph	 79m	43

10	 78f	\equiv -Hex	 79n	24 ^[b]
Nr.	Diaryldisulfid bzw. Arylthiol (78)	Alkin	Produkt (79)	Ausb. (%)^[a]
11	 78c		 79o	65
12	 78c	\equiv -(CH ₂) ₄ OBn	 79p	19
13	 78c		 79q	46
14	 78h	\equiv -Ph	 79r	78
15	 78j	\equiv -Ph	 79s	54
16	 78k	\equiv -Hex	 79t	35
17	 78k		 79u	17

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. Für die Reaktionsbedingungen siehe experimenteller Teil. [b] Die Reaktion wurde mit einem Überschuss an Sulfurylchlorid durchgeführt. Außerdem wurde das nicht chlorierte Produkt **79j** mit 28 % Ausbeute erhalten.

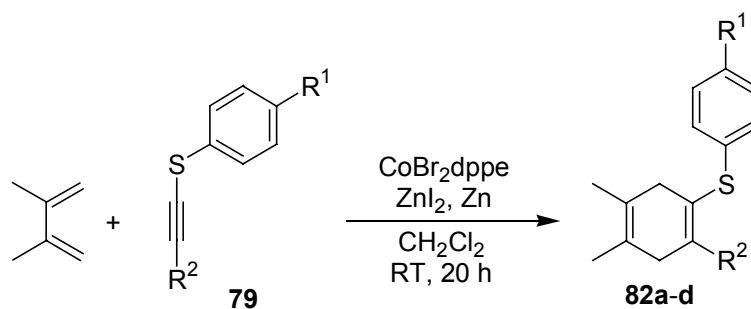
5.2 Synthese von Thioenolethern durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Im Verlauf der Untersuchungen über die Anwendbarkeit von Alkynylsulfiden als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion zeigte sich schnell, dass das System CoBr_2dppe , ZnI_2 , Zink Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynylarylsulfiden deutlich effektiver katalysierte als Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynylalkylsulfiden⁶² (Schema 62). Der Umsatz dieser Reaktionen wurde mittels GC-Analyse bestimmt. Wie im Fall der Borfunktionalisierten Alkine erwies sich auch hier die Verwendung des Reduktionsmittels Zink als günstiger gegenüber Bu_4NBH_4 , da im letzteren Fall Nebenreaktionen wie die Reduktion der Dreifachbindung beobachtet wurden.



Schema 62 Alkynylsulfide als Dienophile neutralen Diels-Alder-Reaktionen

In Schema 63 und Tabelle 8 ist die Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktion zwischen nicht aktivierten Alkynylarylsulfiden (**79**) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien gezeigt. Hierbei wurde festgestellt, dass bei milden Reaktionsbedingungen akzeptable Ausbeuten an den dihydroaromatischen Diels-Alder-Produkten (**82a-d**) nur erzielt wurden, wenn mindestens 10 mol % $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ verwendet wurde. Dieses Ergebnis war gegensätzlich zu den bisher untersuchten Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen, die gewöhnlich mit nur 1-5 mol% CoBr_2dppe effektiv abliefen. Die geringere Reaktivität der Alkynylarylsulfide kann durch Koordination des Schwefels an das Kobalt-Zentrum erklärt werden. Obwohl die dihydroaromatischen Thioenol-ether sehr oxidationsempfindlich waren und die säulenchromatographische Trennung von den oxidierten Produkten (Diarylsulfiden) sehr schwierig war, gelang es trotzdem einige dihydro-aromatischen Diels-Alder-Produkte zu isolieren (Tabelle 8).

**Schema 63** Alkynylarylsulfide als Dienophile in neutralen Diels-Alder-Reaktionen**Tabelle 8** Alkynylarylsulfide als Dienophile in neutralen Diels-Alder-Reaktion

Nr.	R ¹	R ²	mol% Kat. ^[a]	Produkt (82)	Ausb. (%) ^[b]
1	H	Hex	10	 82a	52
2	OMe	Hex	20	 82b	77
3	CO ₂ Me	Hex	10	 82c	80
4	CO ₂ Me	CH ₂ OMe	10	 82d	20

[a] mol% CoBr₂(dppe). [b] Produkte enthalten geringe Mengen des entsprechenden Diaryldisulfids.

Zunächst wurden in dieser Reaktion Octinylsulfide (R² = Hex) mit verschiedenen aromatischen Resten getestet. Hierbei wurde festgestellt, dass ein Substituent am Aromaten in *para*-Position einen geringen Einfluss auf die Reaktivität hatte. So wurde das Phenylsulfid **82a** bei der Verwendung von 10 mol% CoBr₂(dppe) mit einer Ausbeute von 52 % isoliert (Tabelle 8, Nr. 1), wobei vollständiger Umsatz des Alkins **79a** (R¹ = H) beobachtet wurde. Nebenprodukte konnten weder durch GC-MS- noch durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, so dass Ausbeuteverluste vermutlich auf die Polymerisation des Alkins zurückzuführen waren.

Die Ausbeute an **82a** würde sich noch steigern lassen, wenn die Katalysatorbeladung weiter erhöht würde, was im folgenden bei der Synthese der Diaryldulfide (Tabelle 9) gezeigt wird. Eine höherer Katalysatorbeladung wurde im Fall des Methoxyphenyl-Derivats **79c** ($R^1 = \text{OMe}$) verwendet. Unter diesen Bedingungen konnte das Diels-Alder-Produkt **82b** in einer Ausbeute von 77 % isoliert werden (Tabelle 8, Nr. 2). Die besten Ergebnisse wurden mit dem Akzeptor-substituierten Alkynylsulfid **79d** ($R^1 = \text{CO}_2\text{Me}$) erzielt. In dieser Reaktion wurde das Cycload-dukt **82c** unter Verwendung von 10 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ mit einer Ausbeute von 80 % isoliert (Tabelle 8, Nr. 3).

Beim Übergang von den Octinylsulfiden ($R^2 = \text{Hex}$) zum Propargylether-Derivat **79f** ($R^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$) betrug die Ausbeute der Diels-Alder-Reaktion hingegen nur 20 % (Tabelle 8, Nr. 4), die sich auch durch die Verwendung von mehr Katalysator nicht signifikant steigern ließ (mit 20 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ betrug die Ausbeute 23 %). Dieses Ergebnis kann mit der Koordination des Sauerstoffs an das Kobalt-Zentrum erklärt werden. Auch ist es möglich, dass aus dem Propargylether ein stabilisiertes Propargylkations entsteht in Analogie, wie es für die Propargylhalogenide beschrieben ist (siehe Schema 58 in Kap. 4).

5.3 Synthese von polysubstituierten, polyfunktionalisierten

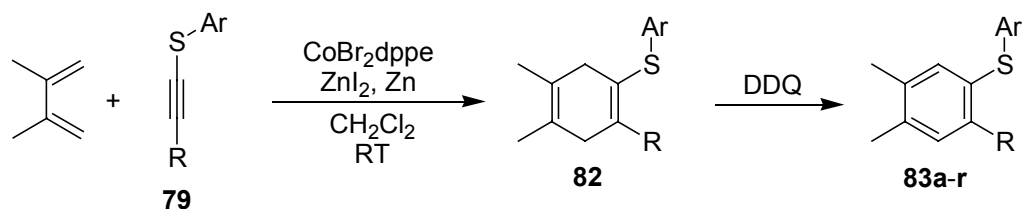
Diarylsulfiden durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Da die dihydroaromatischen Thioenolether (**82**), die als Produkte der Diels-Alder-Reaktion zwischen Alkynylarylsulfiden und 1,3-Diene entstanden, wegen ihrer Oxidationsempfindlichkeit schwierig zu isolieren waren, wurden sie im folgenden mit DDQ oxidiert. Mit dieser Reaktionssequenz wurden polysubstituierte, polyfunktionalisierte Diarylsulfide erhalten. Weitere mögliche Folgereaktionen von Thioenolethern sind Nickel-katalysierte *Grignard-Reaktionen*,⁶³ [3 + 2]-Cycloadditionen,⁶⁴ die Hydrolyse zu den entsprechenden Ketonen⁶⁵ und aldolartige Reaktionen.⁶⁶

Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Im folgenden wurde die Reaktivität einer Reihe nicht-funktionalisierter und funktionalisierter Alkynylarylsulfide (**79**) untersucht. Hierzu wurden die Alkynylarylsulfide (**79**) unter Kobalt(I)-Katalyse mit 2,3-Dimethylbutadien umgesetzt. Die Diels-Alder-Produkte (**82**) wurden durch

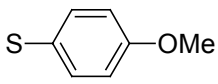
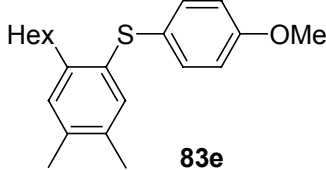
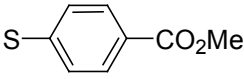
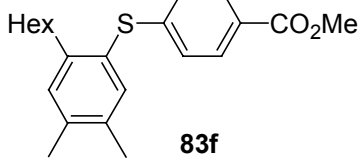
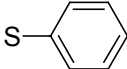
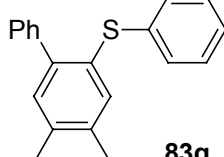
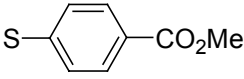
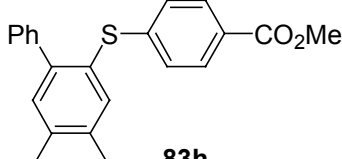
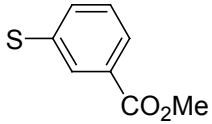
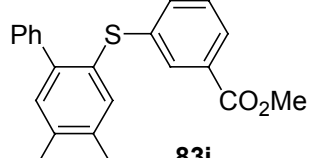
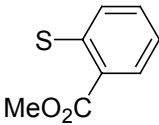
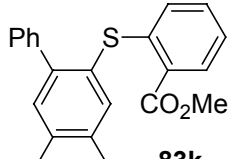
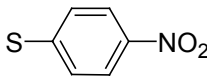
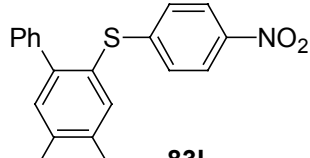
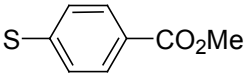
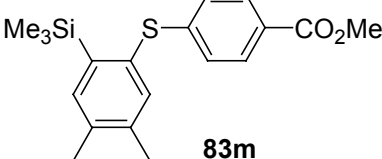
GC-MS detektiert, wobei in allen Fällen vollständiger Umsatz des Alkinylsulfids (**79**) beobachtet wurde. Nach der Abtrennung vom Katalysator wurden die dihydroaromatischen Thioenolether (**82**) sofort mit DDQ zu den entsprechenden Diarylsulfiden (**83a-s**) oxidiert (Schema 64 und Tabelle 9).

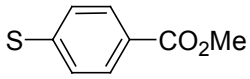
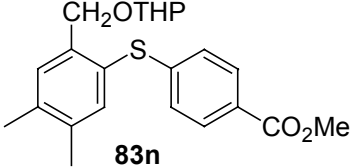
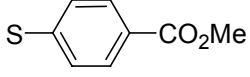
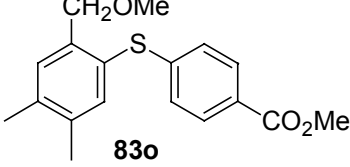


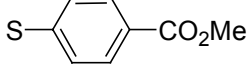
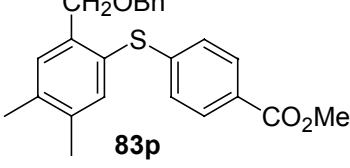
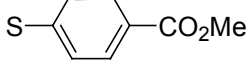
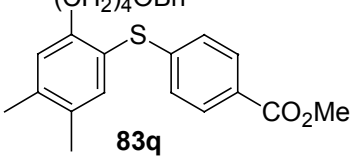
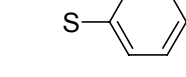
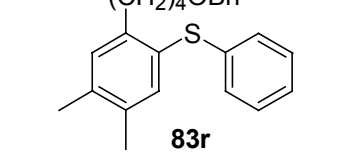
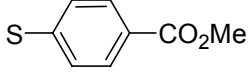

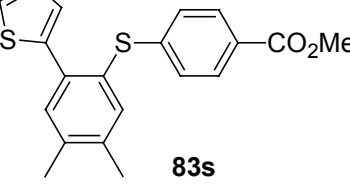
Schema 64 Synthese von Diarylsulfiden mit 2,3-Dimethylbutadien als Dien-Komponente

Tabelle 9 Synthese von Diarylsulfiden mit 2,3-Dimethylbutadien als Dien-Komponente

Nr.	SAr	R	mol% Kat. ^[a]	Zeit (h)	Produkt (83)	Ausb. (%) ^[b]
1		Hex	50	3		86
2		Hex	21	20		67
3		Hex	10	20		77
4		Hex	20	20		73

5		Hex	23	3	 83e	50
6		Hex	10	20	 83f	85
Nr.	SAr	R	mol% Kat. ^[a]	Zeit (h)	Produkt (83)	Ausb. (%) ^[b]
7		Ph	50	3	 83g	61
8		Ph	10	20	 83h	69
9		Ph	20	20	 83j	56
10		Ph	26	20	 83k	75
11		Ph	50	20	 83l	Spuren [c]
12		SiMe ₃	11	20	 83m	71

13		CH ₂ OTHP	20	20	 83n	27
14		CH ₂ OMe	10	20	 83o	< 30 ^[d]

Nr.	SAr	R	mol% Kat. ^[a]	Zeit (h)	Produkt (83)	Ausb. (%) ^[b]
15		CH ₂ OBn	20	20	 83p	< 10 ^[d]
16		(CH ₂) ₄ OBn	10	20	 83q	69
17		(CH ₂) ₄ OBn	50	20	 83r	58
18			50	2	 83s	68

[a] mol% CoBr₂(dppe). [b] Ausbeute über zwei Stufen. [c] GC-MS-Analyse. [d] Produkt nicht rein erhalten.

Zunächst wurden Alkynylsulfide mit verschiedenen Aryl-Substituenten untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass im Fall des Phenyl-Derivats **79a** (R = Hex, Ar = Ph) optimale Ausbeuten an **83a** erzielt wurden, wenn 50 mol% CoBr₂(dppe) verwendet wurde (Tabelle 9, Nr. 1). Mit geringeren Katalysatormengen war die Ausbeute noch durchaus akzeptabel (65 % Ausbeute mit 20 mol% CoBr₂(dppe), vgl. auch Tabelle 8, Nr. 1). Die Reaktion mit sterisch gehinderten Arylsulfiden verlief mit relativ niedriger Katalysatorbeladung (10-21 mol%) in

guten Ausbeuten (Tabelle 9, Nr. 2 und 3). Auch hier hatte ein Chlor-Substituent weiter vom Reaktionszentrum entfernt keinen Einfluss auf die Reaktivität (Tabelle 9, Nr. 4).

Bereits bei der Isolierung der dihydroaromatischen Produkte (siehe Schema 63 und Tabelle 8) wurde gezeigt, dass im Aryl-Substituenten sowohl Ether- als auch Ester-Funktionalitäten toleriert wurden. Dabei erwies sich das Derivat **79d** mit der elektronenziehenden Ester-Funktionalität in *para*-Position ($R = \text{Hex}$, $\text{Ar} = (4\text{-CO}_2\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4$) als am reaktivsten. Hier wurde gezeigt, dass sich die Reaktivität der entsprechenden *ortho*- und *meta*-Ester verringerte (Tabelle 9, Nr. 5,6 sowie 8-10; mit 16 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurde **83k** mit 52 % Ausbeute isoliert). Die Einführung einer ebenfalls elektronenziehenden Nitro-Gruppe in *para*-Position des Aryl-Substituenten führte hingegen laut GC-MS-Analyse, selbst mit hohen Katalysatorbeladungen, nur zu Spuren des Diels-Alder-Produkts (Tabelle 9, Nr. 11). Generell scheinen Stickstoff-funktionalisierte Verbindungen mit Ausnahme von Phthalimiden keine geeigneten Substrate für das System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink zu sein, selbst wenn der Stickstoff weit vom Reaktionszentrum entfernt ist.⁶⁷

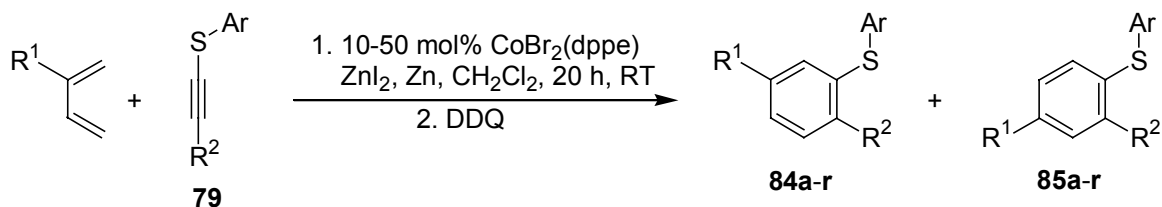
Als Substituenten am Alkin (R) waren neben Alkyl- (Tabelle 9, Nr. 1-6) und Phenyl- (Tabelle 9, Nr. 7-10) auch Silyl-Funktionalitäten (Tabelle 9, Nr. 12) geeignet. Bereits bei der Isolierung der dihydroaromatischen Produkte (siehe Schema 63 und Tabelle 8) wurde gezeigt, dass die Reaktion mit dem Methylpropargylether-Derivat **79f** ($R = \text{CH}_2\text{OMe}$, $\text{Ar} = (4\text{-CO}_2\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4$) nur schlechte Ausbeute an dem Diels-Alder-Produkt **82d** lieferte (Tabelle 8, Nr. 4). Hier wurde festgestellt, dass die Ausbeute auch nicht gesteigert werden konnte, wenn die Schutzgruppe am Sauerstoff des Propargylethers variiert wurde (Tabelle 9, Nr. 13-15). So wurde der THP-Ether **83n** mit 27 %, der Methylether **83o**⁶⁸ mit etwa 30 % und der Benzylether **83p**⁶⁹ nur mit etwa 10 % Ausbeute isoliert. Der Methylether **83o** und der Benzylether **83p** wurden hierbei aufgrund der Bildung von Nebenprodukten nicht vollkommen analysenrein erhalten. Wenn die Ether-Funktionalität hingegen weiter vom Reaktionszentrum entfernt war, wurden die entsprechenden Diarylsulfide **83q** und **83r** in akzeptablen bis guten Ausbeuten isoliert (Tabelle 9, Nr. 16 und 17).

Bei der Einführung des 2-Thienyl-Substituenten wurde das entsprechende Diarylsulfid **83s** mit hohen Katalysatorbeladungen in guten Ausbeuten isoliert, wobei nach 2 h vollständiger Umsatz beobachtet wurde (Tabelle 9, Nr. 18). Bei der Verwendung von geringeren Katalysatorbeladungen wurde erst bei längeren Reaktionszeiten vollständiger Umsatz des Alkins beobachtet, wobei die isolierte Ausbeute geringer war (34 % Ausbeute mit 20 mol % $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$). Da Nebenprodukte weder im GC-MS noch im NMR beobachtet wurden, waren Ausbeuteverluste vermutlich auf die Polymerisation des Alkins zurückzuführen. Diese

Ergebnisse untermauern die Hypothese, dass die Koordination von Heteroatomen an das Kobalt-Zentrum der Hauptgrund für die geringe Reaktivität des Katalysators in diesen Reaktionen war.

Reaktionen mit 2-substituierten 1,3-Dienen

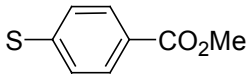
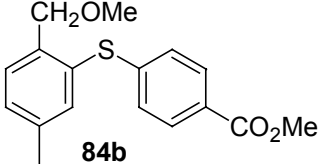
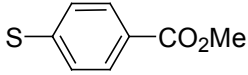
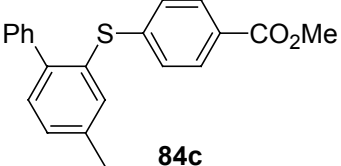
Bisher wurde gezeigt, dass das Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink) sowohl im Alkynyl- als auch im Aryl-Substituenten eine ganze Reihe Funktionalitäten akzeptierte. Die Reaktivität hing hierbei weniger von elektronischen Effekten im Aryl-Substituenten als vom Einfluss koordinierender Heteroatome ab. Im folgenden wurde die Regioselektivität der Reaktion zwischen Alkynylarylsulfiden (**79**) und unsymmetrischen 1,3-Dienen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen anderer Substrate 2-Alkyl-substituierte 1,3-Diene (Isopren und Myrcen) und 2-Alkoxy-substituierte 1,3-Diene (2-Methoxy-1,3-butadien) eingesetzt werden konnten. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass in meist guten bis sehr guten Ausbeuten die beiden regioisomeren Produkte **84** und **85** gebildet wurden. Beim Hauptisomer (**84**) standen der Schwefel und der Substituent der 1,3-Dien-Komponente in *meta*-Relation zueinander (Schema 65 und Tabelle 10).

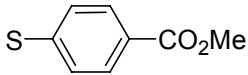
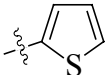
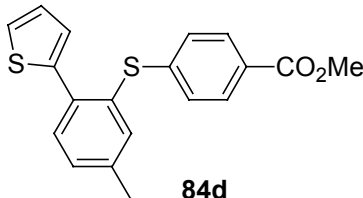
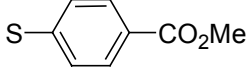
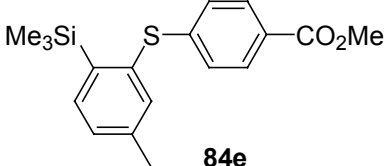
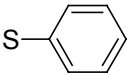
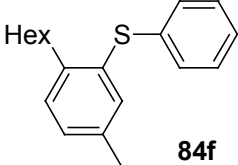
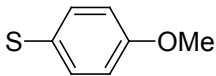
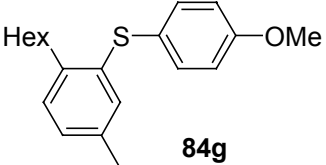
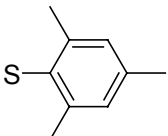
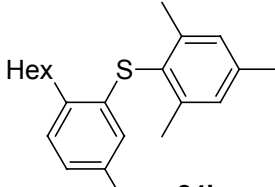


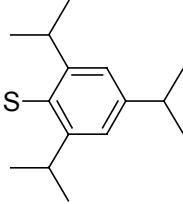
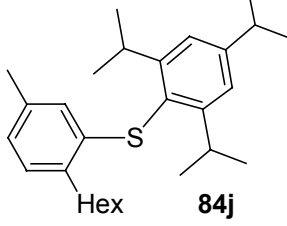
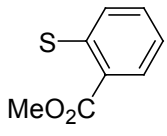
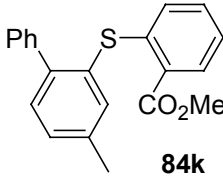
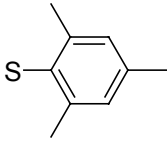
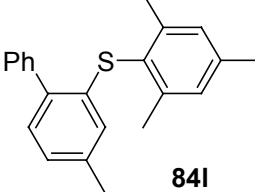
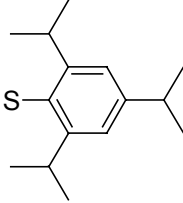
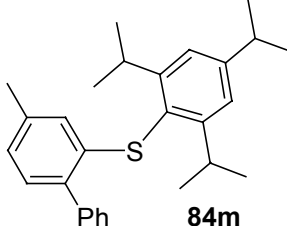
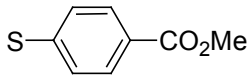
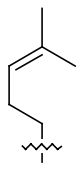
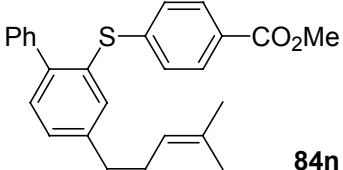
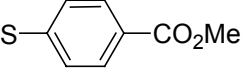
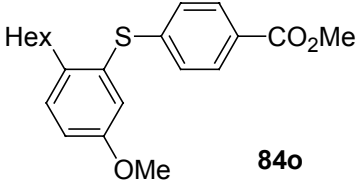
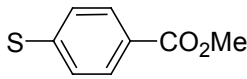
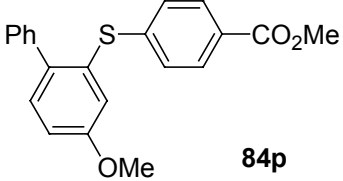
Schema 65 Synthese von Diarylsulfiden mit 2-substituierten 1,3-Dienen

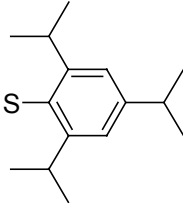
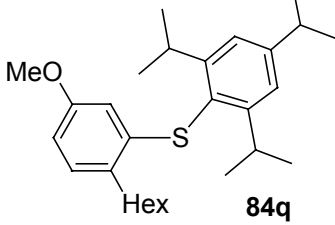
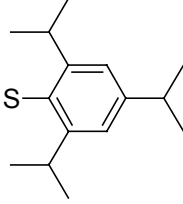
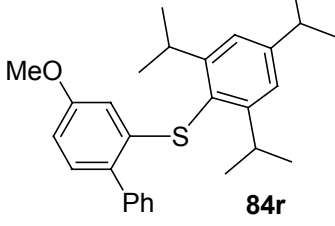
Tabelle 10 Synthese von Diarylsulfiden mit 2-substituierten 1,3-Dienen

Nr.	S-Ar	R ¹	R ²	Hauptprodukt (84)	Verh. 84 : 85	Ausb. (%) ^[a]
1		Me	Hex		60 : 40 ^[b]	68

2		Me	CH ₂ OMe	 84b	59 : 41 ^[b]	41
3		Me	Ph	 84c	89 : 11 ^[b]	80

Nr.	S-Ar	R ¹	R ²	Hauptprodukt (84)	Verh. 84 : 85	Ausb. (%) ^[a]
4		Me		 84d	90 : 10 ^[b]	91
5		Me	SiMe ₃	 84e	93 : 7 ^[b]	80
6		Me	Hex	 84f	60 : 40 ^[b]	60
7		Me	Hex	 84g	65 : 35 ^[b]	61
8		Me	Hex	 84h	81 : 19 ^[b]	82

9		Me	Hex	 84j	86 : 14 ^[b]	80
10		Me	Ph	 84k	89 : 11 ^[b]	74
11		Me	Ph	 84l	87 : 13 ^[b]	73
Nr.	S-Ar	R ¹	R ²	Hauptprodukt (84)	Verh. 84 : 85	Ausb. (%) ^[a]
12		Me	Ph	 84m	92 : 8 ^[b]	84
13			Ph	 84n	88 : 12 ^[c]	71
14		OMe	Hex	 84o	85 : 15 ^[b]	62
15		OMe	Ph	 84p	> 95 : 5 ^[d]	70

16		OMe	Hex	 84q	96 : 4 ^[e]	34
17		OMe	Ph	 84r	98 : 2 ^[e]	48

[a] Ausbeute des Regioisomerengemisches über zwei Stufen. Bezüglich der Katalysatormenge vgl. experimenteller Teil. [b] Das Verhältnis der Regioisomere wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. [c] Das Verhältnis der Regioisomere wurde durch Integration über die Ar-CH₂-Signale im ¹³C-NMR bestimmt. [d] Ein Regioisomer ließ sich nicht nachweisen. [e] Das Verhältnis der Regioisomere wurde durch GC-Analyse bestimmt.

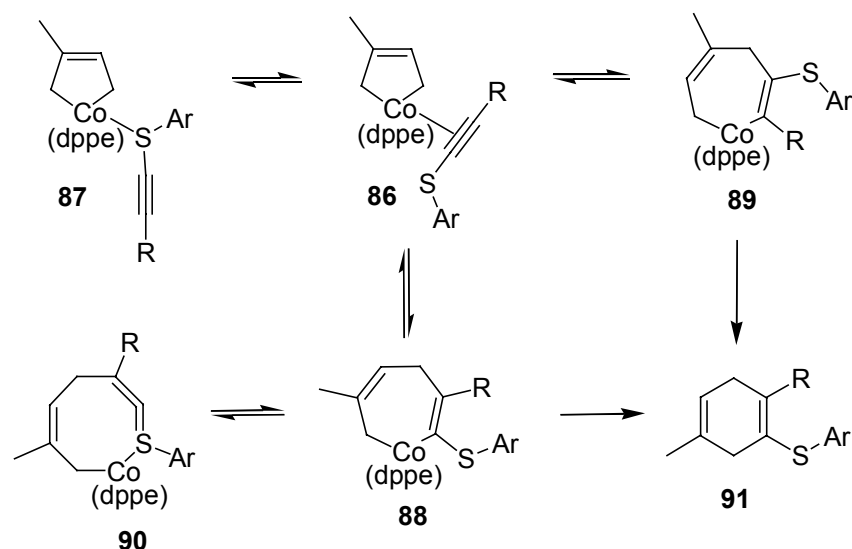
Die Regioselektivität nahm zu, wenn der sterische Anspruch des Alkynyl-Substituenten (R²) erhöht wurde. So wurde bei der Reaktion zwischen Isopren und dem Hexyl-Derivat **79d** (R² = Hex, Ar = (4-CO₂Me)C₆H₄) nur eine schlechte Regioselektivität beobachtet (Tabelle 10, Nr. 1), wogegen sie im Fall der Phenyl- und Trimethylsilyl-Derivate (**79e** (R² = Ph, Ar = (4-CO₂Me)C₆H₄) bzw. **79g** (R² = SiMe₃, Ar = (4-CO₂Me)C₆H₄)) recht gut war (Tabelle 10, Nr. 3 und 5). Während erwartungsgemäß elektronische Effekte im der Aryl-Substituenten kaum Einfluss auf die Regioselektivität hatten (vgl. Tabelle 10, Nr. 1, 6 und 7), wurde die Selektivität überraschenderweise ebenfalls erhöht, wenn der sterische Anspruch des Aryl-Substituenten erhöht wurde (vgl. Tabelle 10, Nr. 6, 8, und 9 sowie Nr. 11 und 12). Die Anwesenheit von koordinierenden Heteroatomen sowohl im Alkynyl-Substituenten (R²) als auch im Aryl-Substituenten hatte hingegen keinen Einfluss auf die Selektivität (vgl. Tabelle 10, Nr. 1 und 2, Nr. 3 und 4 bzw. Nr. 3 und 10).

Während erwartungsgemäß die Regioselektivität der Reaktionen von Isopren (R¹ = Me) und Myrcen (R¹ = -CH₂-CH₂-CH=CMe₂) mit Alkynylarylsulfiden (**79**) ähnlich war (vgl. Tabelle 10, Nr. 3 und 13), wurde sie bei der Verwendung von 2-Methoxy-1,3-butadien (R¹ = OMe) als Dien-Komponente verbessert (vgl. Tabelle 10, Nr. 1 und 14, Nr. 3 und 15, Nr. 9 und 16 bzw. Nr. 12 und 17). So wurde bei der Reaktion zwischen 2-Methoxy-1,3-butadien und dem Octinylsulfid **79d** (R² = Hex, Ar = (4-CO₂Me)C₆H₄) im Gegensatz zu der analogen Reaktion mit Isopren eine durchaus akzeptable Regioselektivität von 85 : 15 erzielt (Tabelle 10, Nr. 14). Bei den Reaktionen mit dem Phenyl-Derivat **79e** (R² = Ph, Ar = (4-CO₂Me)C₆H₄) und den sterisch gehinderten Arylen **79i** (R² = Hex, Ar = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) sowie **79m** (R² = Hex,

Ar = 2,4,6-*i*Pr₃C₆H₂) wurden sehr gute Regioselektivitäten von mehr als 95 : 5 erhalten (Tabelle 10, Nr. 15-17).

Der Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion verläuft über die Koordination des 1,3-Diens und des Alkins an das Kobalt-Zentrum (siehe Einleitung). Anschließend erfolgt die Insertion des Alkins in das Kobaltacyclopenten **86**, wobei das Kobaltacycloheptadien **88** ausgebildet wird. Nach reduktiver Eliminierung entsteht schließlich das Diels-Alder-Produkt **91** (Schema 66).^{6,32}

Im Fall der Diels-Alder-Reaktion mit Alkynylsulfiden ist zusätzlich die Koordination von Schwefel an das Kobalt-Zentrum zu berücksichtigen. So sollte die Koordination des Alkins über die Dreifachbindung (**86** in Schema 66) im Gleichgewicht mit der Koordination über den Schwefel (**87**) stehen. Das ist vermutlich der Hauptgrund für die geringere Reaktivität der Sulfide. Nach der Insertion des Alkins sollte das Kobaltacycloheptadien **88** gegenüber **89** begünstigt sein. Denn der Siebenring **88** kann über eine 1,2-Kobalt-Verschiebung mit dem Achtring **90** im Gleichgewicht stehen, bei dem ein Thiaallen-System an das Kobalt koordiniert.^{56a} Da aus sterischen Gründen im Kobaltacycloheptadien **88** die Methyl-Gruppe des Isoprens und der Rest des Alkins (R) bevorzugt in 1,4-Relation zueinander stehen, werden nach reduktiver Eliminierung hauptsächlich die Regioisomere **91** gebildet.

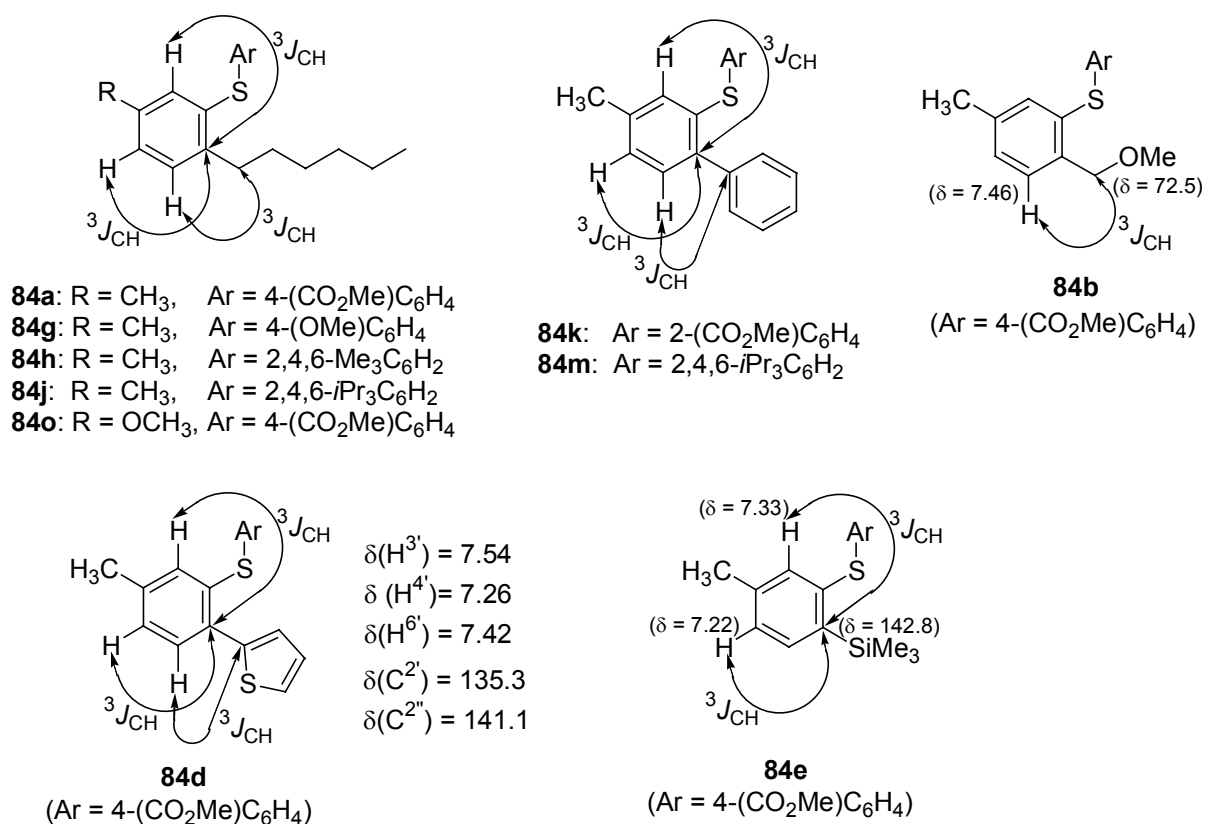


Schema 66 Vermuteter Mechanismus der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion mit Alkynylarylsulfiden als Dienophil-Komponenten

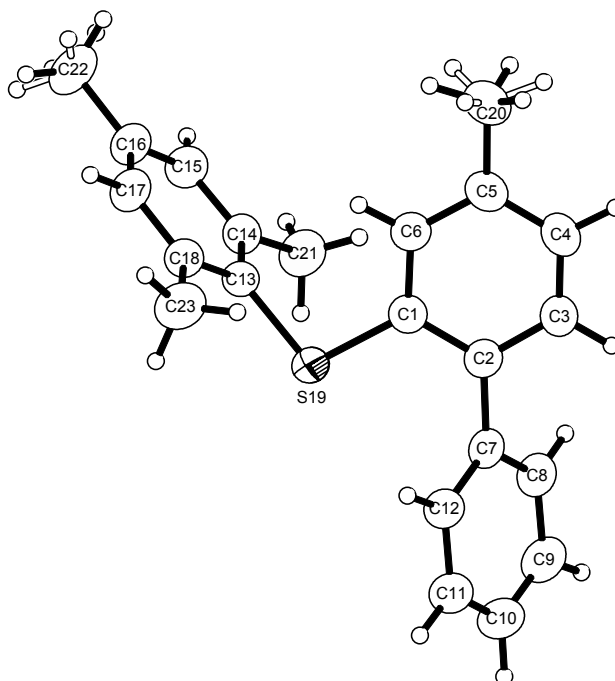
Im Fall der sterisch gehinderten Alkynylarylsulfiden, ist es möglich, dass nach der Insertion des Alkins aus sterischen Gründen die Bildung des Kobaltacycloheptadiens **89** gegenüber **88**

begünstigt ist (Schema 66). Das kann die beobachteten Regioselektivitäten erklären. Jedoch ist anzumerken, dass außerdem die Konfiguration der Zwischenstufe **86** bzw. des Übergangszustandes **86** → **88** berücksichtigt werden muss. Die Zwischenstufe **86** kann sowohl in quadratisch-pyramidalen als auch in trigonal-bipyramidalen Konfiguration vorliegen. Im Fall der trigonalen Bipyramide kann das Alkin entweder die axiale oder die äquatoriale Position besetzen. Wegen dieser Vielzahl an Möglichkeiten sind Vorhersagen über die Regioselektivität sehr schwierig. Die leicht erhöhte Reaktivität von sterisch gehinderten Alkynylarylsulfiden kann durch die geringere Koordinationsfähigkeit dieser Derivate erklärt werden, so dass die unreaktiven Intermediate **87** und **90** in geringeren Mengen gebildet werden.

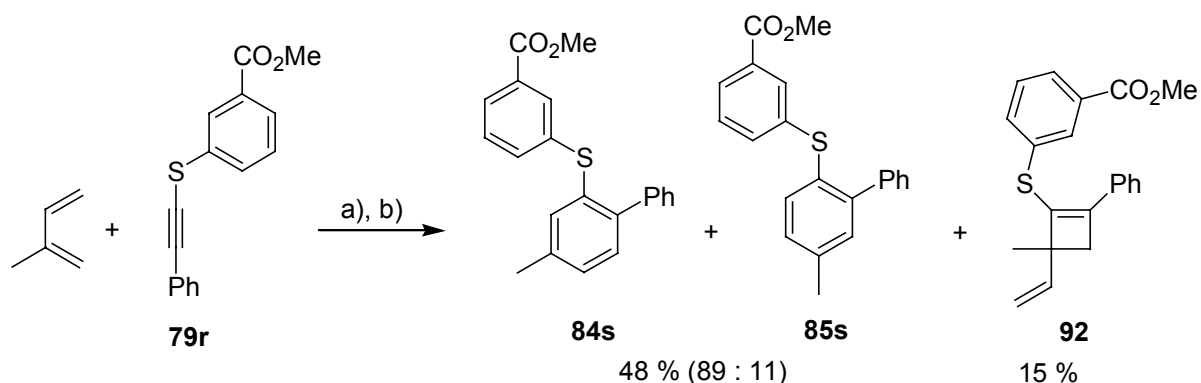
Die Konstitution der Hauptisomere (**84**) wurde für eine Reihe Produkte durch HMBC-Experimente bestimmt (Schema 67). Das Hauptprodukt (**84i**) der Reaktion zwischen Isopren und Phenylethynyl-mesitylsulfid (**79k**) (Tabelle 10, Nr. 11) konnte selektiv kristallisiert werden. Seine Struktur wurde zusätzlich durch Röntgenbeugung abgesichert (Schema 68).



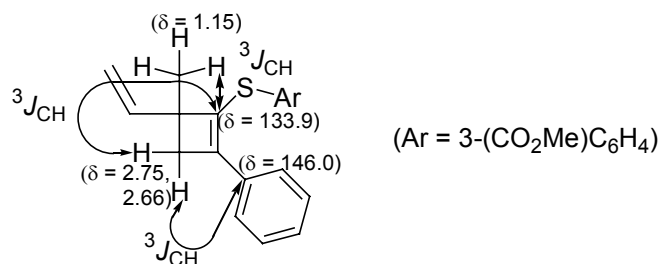
Schema 67 Durch HMBC-Experimente bestimmte Konstitution der Hauptisomere **84**

Schema 68 Röntgenstruktur von **84l**

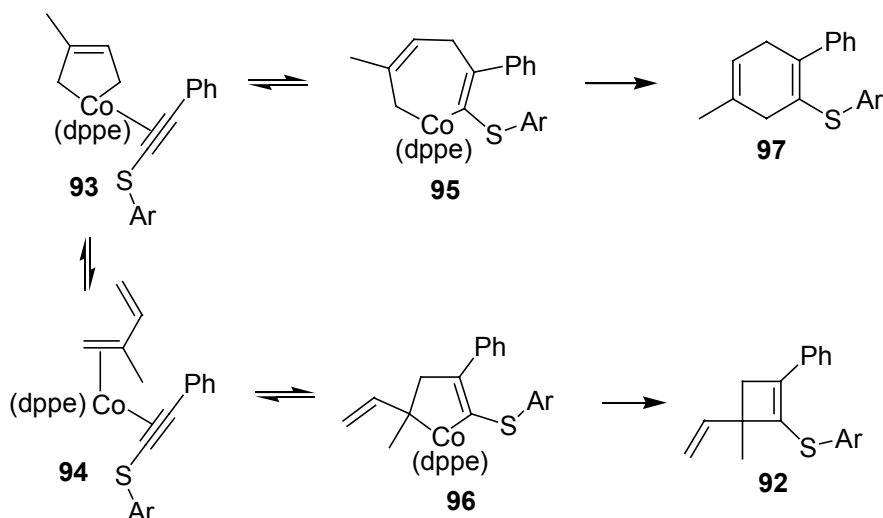
Bei den bisher untersuchten Substraten entstanden als einzige isolierbare und charakterisierbare Produkte die erwarteten Diarylsulfide. Abweichend hiervon wurde bei der Reaktion zwischen Isopren und dem Alkynylsulfid **79r** erstmalig im Rahmen der Untersuchungen von Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen neben den erwarteten Diels-Alder-Produkten als Nebenprodukt ein [2 + 2]-Cycloadditions-Produkt isoliert. Nach der Oxidation mit DDQ wurden die beiden regioisomeren Diarylsulfide **84s** und **85s** im Verhältnis 89 : 11 mit insgesamt 48 % Ausbeute und außerdem das Cyclobuten **92** mit 15 % Ausbeute isoliert (Schema 69). Die Konstitution von **92** wurde durch das HMBC-Experiment bewiesen (Schema 70).

Schema 69 Kobalt(I)-katalysierte Reaktion zwischen Isopren und **79r**

a) 10 mol % $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink, CH_2Cl_2 , RT, 20 h. b) DDQ (4.3 eq.), C_6H_6 , RT, 20 h

**Schema 70** HMBC vom Cyclobuten **92**

Die Bildung des Cyclobuten-Derivats **92** kann dadurch erklärt werden, dass nach der Koordination der Substrate (**93** und **94** in Schema 71) durch die Insertionsreaktion des Alkins sowohl das Kobaltacycloheptadien **95** als auch das Kobaltacyclopenten **96** entsteht. Nach der reduktiven Eliminierung wird aus **95** das Diels-Alder-Produkt **97** gebildet, wogegen aus **96** das formale [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt **92** entsteht.^{6,32}

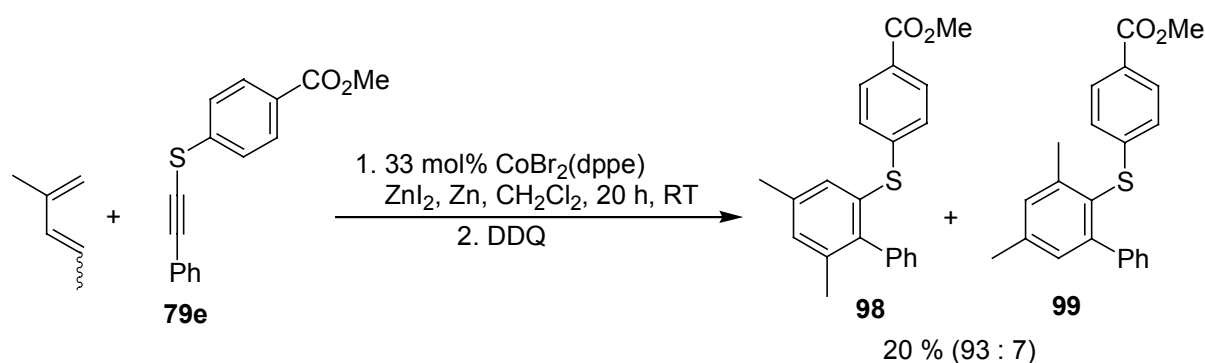
**Schema 71** Mechanismus der Cyclobuten-Bildung

Reaktionen mit 1-substituierten 1,3-Dienen

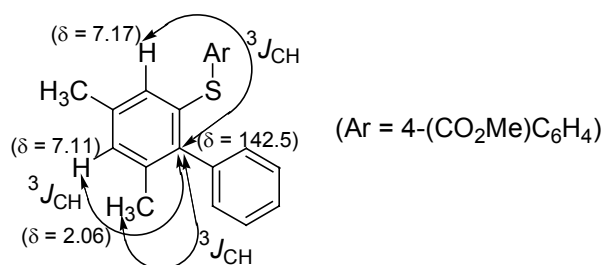
Bisher wurde gezeigt, dass sich 2,3-disubstituierte- und 2-substituierte 1,3-Diene in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion mit Alkynylarylsulfiden eignen. Im folgenden wurde die Eignung von 1,3-Dienen mit anderen Substitutionsmustern untersucht. Im Verlauf dieser Untersuchungen zeigte sich, dass das System CoBr₂(dppe), ZnI₂, Zink die Diels-Alder-Reaktion zwischen 1-substituierten Dienen (2-Methyl-1,3-pentadien und 3-Methyl-1,3-pentadien) und Alkynylarylsulfiden nur ineffektiv katalysierte. Dabei wurden jedoch gute

Regioselektivitäten erzielt. Bereits zuvor wurde im Arbeitskreis *Hilt* festgestellt, dass die Reaktivität dieses Katalysators beim Einsatz von 1-substituierten Dienen (1,3-Pentadien, 2-Methyl-1,3-pentadien, 3-Methyl-1,3-pentadien und 1,4-Hexadien) verringert war. Jedoch wurden die Diels-Alder-Produkte im allgemeinen, mit Ausnahme von 1,4-Hexadien, nach verlängerten Reaktionszeiten in guten Ausbeuten isoliert.^{22,24,70}

So wurde bei der Reaktion zwischen 2-Methyl-1,3-pentadien und dem Arylalkinylsulfid **79e** selbst mit hohen Katalysatorbeladungen nach Oxidation mit DDQ nur 20 % der regioisomeren Diarylsulfide **98** und **99** erhalten (Schema 72). Die beiden Regioisomere wurden im Verhältnis von 93 : 7 isoliert. Bei dieser Reaktion wurden im GC-MS- und NMR-Spektrum keine anderen Nebenprodukte außer Oligomeren des 3-Methyl-1,3-pentadiens beobachtet. 3-Methyl-1,3-pentadien wurde hierbei im großen Überschuss eingesetzt. Daher sind Ausbeuteverluste vermutlich auf die Polymerisation des Alkins zurückzuführen. Die Regiochemie des Hauptisomers (**98**) wurde durch das HMBC-Experiment abgesichert (Schema 73).



Schema 72 Synthese von Diarylsulfiden mit 2-Methyl-1,3-pentadien als Dien-Komponente



Schema 73 HMBC von **98**

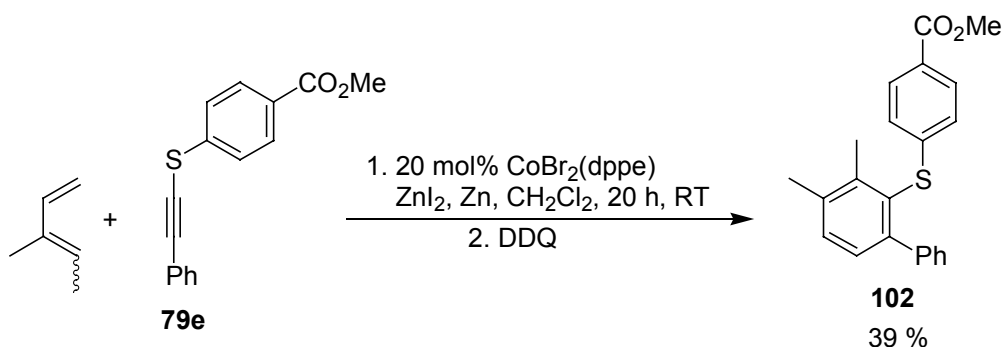
Bei Reaktionen zwischen 3-Methyl-1,3-pentadien und Alkinyldiarylsulfiden entstanden unter Katalyse von CoBr₂(dppe), ZnI₂ und Zink neben den erwarteten Diels-Alder-Produkten zusätzlich isomere Nebenprodukte. So führte die Reaktion zwischen 3-Methyl-1,3-pentadien

und dem Octinylsulfid **79d** zu vier 1:1-Addukten (GC-MS-Analyse), von denen sich drei nicht mit DDQ oxidieren ließen. Nach der Oxidation mit DDQ wurden neben 24 % vom Diarylsulfid **100** als Nebenprodukt das Cyclopentadien-Derivat **101** mit 10 % Ausbeute isoliert (Schema 74). Bei einem der beiden anderen Nebenprodukte könnte es sich um ein formales [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt handeln.



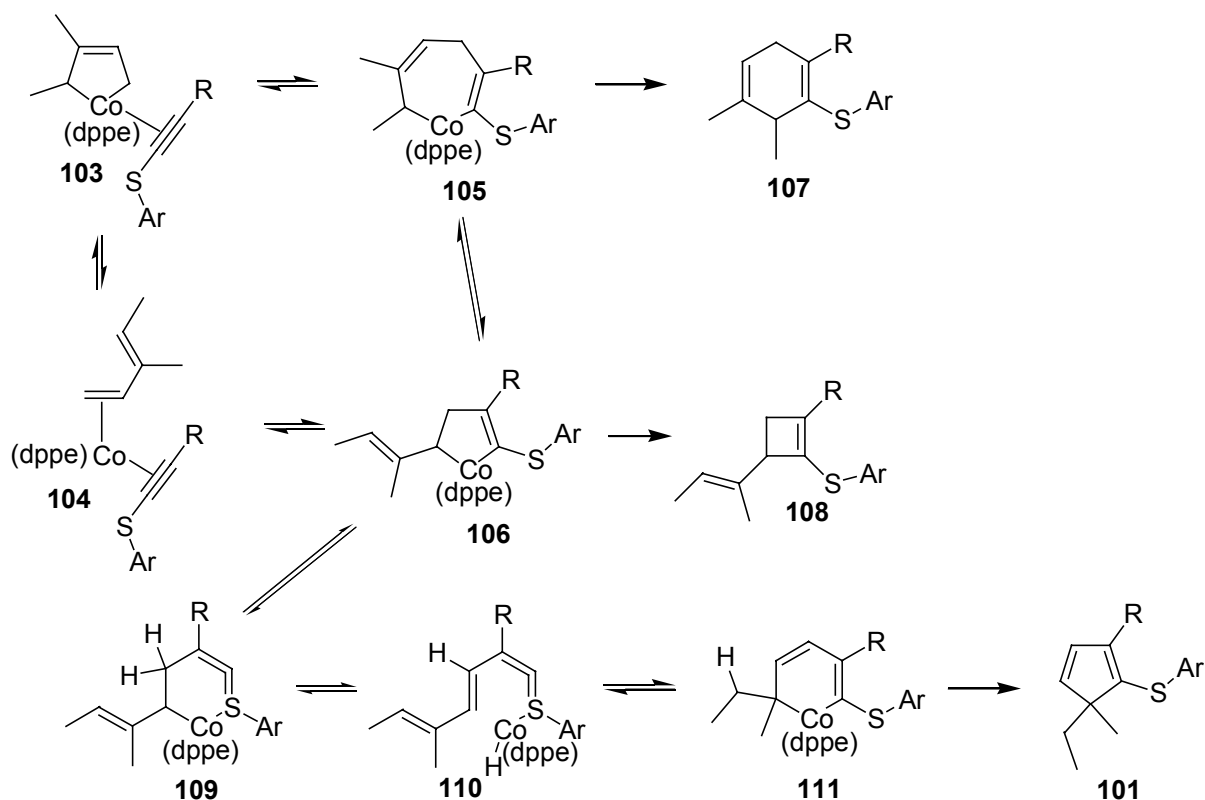
Schema 74 Synthese von Diarylsulfiden mit 3-Methyl-1,3-pentadien als Dien-Komponente

Ebenso entstanden bei der Reaktion zwischen 3-Methyl-1,3-pentadien und dem Phenylethynyl-sulfid **79e** vier 1:1-Addukte im Verhältnis 72 : 15 : 9 : 4 (GC- und GC-MS-Analyse), von denen sich drei nicht mit DDQ oxidieren ließen. Nach der Oxidation mit DDQ konnte hier hingegen nur das Diarylsulfid **102** in reiner Form isoliert werden (Schema 75). Obwohl beim Versuch der säulenchromatographischen Trennung kein entsprechendes Cyclopentadien-Derivat isoliert werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei einem der Nebenprodukte, die mittels GC-MS nachgewiesen wurden, um das entsprechende Phenyl-substituierte Cyclopenten handelte. Ein regioisomeres Diarylsulfid konnte bei keinen der Reaktionen nachgewiesen werden.



Schema 75 Synthese von Diarylsulfiden mit 3-Methyl-1,3-pentadien als Dien-Komponente

Die Bildung des Cyclopentadien-Derivats **101** kann dadurch erklärt werden, dass nach der Koordination der Substrate (**103** und **104** in Schema 76) durch die Insertionsreaktion des Alkins sowohl das Kobaltacycloheptadien **105** als auch das Kobaltacyclopenten **106** gebildet wird, die über eine Allyllagerung miteinander im Gleichgewicht stehen können. Aus **105** wird durch reduktive Eliminierung das Diels-Alder-Produkt **107** gebildet, wogegen aus **106** nach reduktiver Eliminierung das formale [2 + 2]-Cycloadditionsprodukt **108** entstehen würde.^{6,32} Aus dem Kobaltacyclopenten **106** kann hingegen auch unter Ringerweiterung über eine 1,2-Kobalt-Verschiebung der Sechsring **109** mit einer Thiaallen-Struktur gebildet werden,^{56a} bei dem die nachfolgende β -Hydrid-Eliminierung günstiger als beim Fünfring **106** ist. Die β -Hydrid-Eliminierung liefert die Kobalthydrid-Verbindung **110**. Durch Addition der Kobalthydrid-Spezies an die äußere Doppelbindung entsteht der thermodynamisch stabilere Kobaltacyclus **111**, der dem formalen Produkt einer 1,4-H-Verschiebung entspricht. Schließlich liefert die reduktive Eliminierung das beobachtete Cyclopentadien-Derivat **101**.



Schema 76 Mechanismus der Cyclopentadien-Bildung

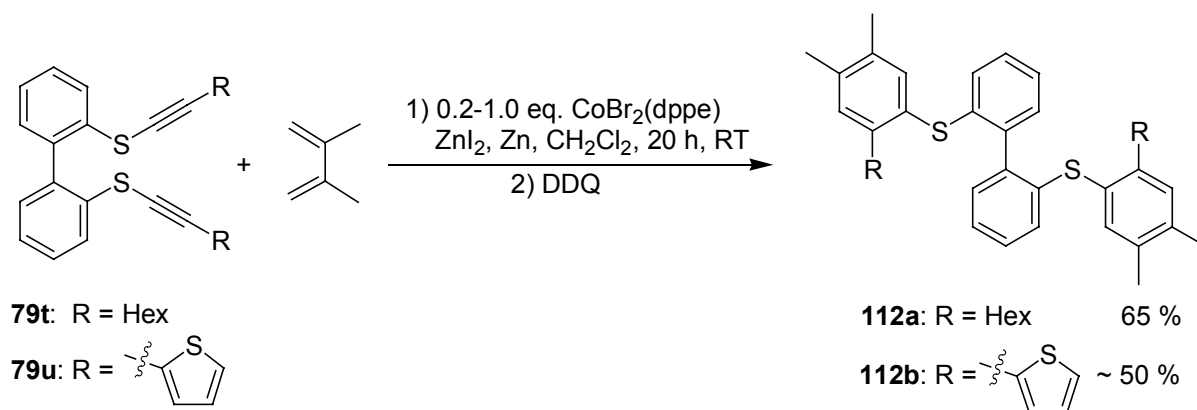
Obwohl die Konstitution der Diarylsulfide nicht durch HMBC-Experimente abgesichert wurde, bildeten sich vermutlich die Regioisomere **100** und **102**. Bei diesen standen, ebenso wie bei den bisher untersuchten Reaktionen, der Substituent der Dien-Einheit und der

Schwefel in *meta*-Relation zueinander. Beim Cyclopenten **101** ließen die NMR-Daten auch den Schluss zu, dass das Regioisomer von **101** entstanden war, bei dem der Hexyl-Substituent und die beiden anderen Alkyl-Substituenten benachbart waren. Die Betrachtung des Mechanismus (Schema 76) zeigt jedoch, dass vermutlich **101** erhalten wurde. Denn nur bei seiner Bildung kann sich eine an das Kobalt koordinierende Thiaallen-Einheit (**109**) ausbilden.

Reaktionen mit Bisalkinylsulfiden

Nachdem gezeigt wurde, dass eine Reihe von Diarylsulfiden durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen und anschließender Oxidation der dihydroaromatischen Produkte zugänglich waren, sollte die Reaktion für die Synthese von Aromaten mit mehreren Schwefel-Funktionalitäten angewendet werden. Es wurde bereits festgestellt, dass der 2-Thienyl-Rest im Alkynyl-Substituenten akzeptiert wurde. Damit wurden bereits Aromaten mit zwei Schwefel-Funktionalitäten hergestellt. Hier sollte der Einsatz von Bisalkinylsulfiden als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion überprüft werden. Jene Arylpolysulfide können bei der richtigen Geometrie Chelat-Komplexe mit Eisen bilden. Damit könnten eventuell Analoga zu Eisen-Schwefel-Clustern,⁷¹ wie sie in der Natur vorkommen, synthetisiert werden.

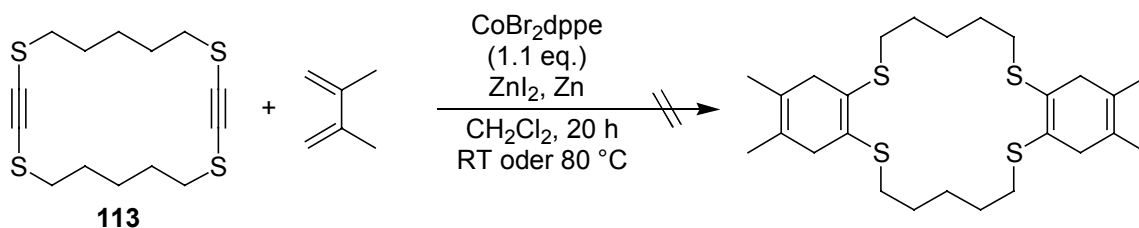
Zunächst wurden die Diphenyl(bis)sulfid-Derivate **79t** und **79u** als Substrate getestet. Im Fall des Hexyl-Derivats **79t** wurde bei der Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien unter Verwendung von relativ niedrigen Katalysatormengen (20 mol%) das erwartete Produkt **112a** in einer akzeptablen Ausbeute von 65 % isoliert (Schema 77). Auch hier war somit die Synthese eines Aromaten mit zwei Schwefel-Funktionalitäten möglich.



Schema 77 Kobalt(I)-katalysierte Reaktionen mit Diphenyl(bis)sulfid-Derivaten

Beim Ersatz des Hexyl-Restes durch den 2-Thienyl-Substituenten (**79u**) wurde hingegen, selbst unter Verwendung von stöchiometrischen Mengen $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, das erwartete Produkt **112b** nur in etwa 50 % Ausbeute erhalten (Schema 77). Bei vollständigem Umsatz des Alkins **79u** (festgestellt durch Analyse des ^1H -NMR des Rohprodukts) wurden viele nicht identifizierbare Nebenprodukte beobachtet. Selbst durch ausgedehnte Säulenchromatographie konnte keine vollkommen analysenreine Probe des Aryltetrasulfids **112b** erhalten werden.

Außerdem wurde das cyclische Tetrasulfid **113**⁷² als Dienophil in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion getestet. Jedoch zeigte sich hierbei, dass mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, selbst bei der Verwendung von überstöchiometrischen Mengen $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, keine Diels-Alder-Reaktion stattfand. Während bei der Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur nur das Startmaterial **113** zurückerhalten wurde, führte die Reaktion bei 80°C im Druckrohr zur Polymerisation des Alkins **113** (Schema 78).



Schema 78 Versuch der Durchführung einer Diels-Alder-Reaktion mit **113**

Den bisherigen Ergebnissen zur Folge akzeptierte das Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink) (Bis)sulfide als Substrate. Somit konnten bei der Verwendung von höheren Katalysatorbeladungen Aromaten mit zwei Schwefel-Funktionalitäten synthetisiert werden. Jedoch katalysierte das System Reaktionen mit Substraten, die mehr als zwei Schwefel-Funktionalitäten enthielten, nur noch ineffektiv oder überhaupt nicht mehr. Auch diese Effekte können mit der Koordination des Schwefel an das Kobalt-Zentrum erklärt werden.

Zusammenfassung

Unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink konnten bei Verwendung von höheren Katalysatorbeladungen unter milden Reaktionsbedingungen effektiv neutrale Diels-Alder-Reaktionen zwischen Alkinyllarylsulfiden und 1,3-Dienen durchgeführt werden. Als Reaktionspartner eigneten sich hierbei 2,3-disubstituierte 1,3-Dienen (2,3-Dimethyl-1,3-

butadien) und 2-substituierten 1,3-Dienen (Isopren, Myrcen und 2-Methoxy-1,3-butadien). Dagegen eigneten sich 1-substituierte 1,3-Diene (2-Methyl-1,3-pentadien und 3-Methyl-1,3-pentadien) nur bedingt. Die geringere Reaktivität der Alkynylsulfide im Vergleich zu anderen funktionalisierten Alkinen und die deswegen notwendigen hohen Katalysatorbeladungen können mit der Koordination des Schwefels an das Kobalt-Zentrum erklärt werden. Die dihydroaromatischen Thioenolether wurden hierbei mit Ausbeuten von bis zu 80 % isoliert. Auch war die Oxidation der Thioenol-ether zu den entsprechenden polysubstituierten, polyfunktionalisierten Diarylsulfiden möglich, die mit Ausbeuten von bis zu 91 % über zwei Stufen erhalten wurden. Das Katalysatorsystem tolerierte hierbei sowohl im Alkynyl- als auch im Aryl-Substituenten eine ganze Reihe von Funktionalitäten, z.B. Alkyl-, Aryl-, Silyl-, Ether-, Ester- und 2-Thienyl-Gruppen. Die Reaktivität hing dabei weniger von elektronischen und sterischen Effekten im Aryl-Substituenten als vom Einfluss koordinierender Heteroatome ab.

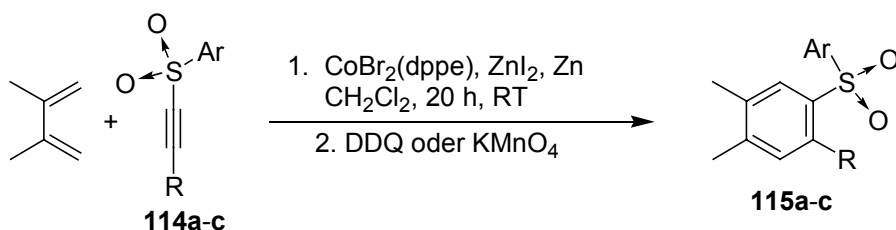
Die Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion beim Einsatz von unsymmetrischen 1,3-Dienen (Isopren, Myrcen und 2-Methoxy-1,3-butadien) wurde durch sterische Effekte bestimmt. Dabei wurden Regioselektivitäten von bis zu 98 : 2 erreicht. Als Hauptprodukte bildeten sich hierbei die Regioisomere, bei denen der Substituent der 1,3-Dien-Einheit und der Schwefel in *meta*-Relation zueinander standen. Bezogen auf die Alkynylarylsulfid-Komponente zeigte sich, dass die Regioselektivität sowohl bei Erhöhung des sterischen Anspruchs des Alkynyl-Substituenten, als auch bei Erhöhung des sterischen Anspruchs des Aryl-Substituenten zunahm. Bezogen auf die 1,3-Dien-Komponente wurden mit 2-Alkoxy-substituierten 1,3-Dienen (2-Methoxy-1,3-butadien) bessere Selektivitäten als mit 2-Alkyl-substituierten 1,3-Dienen (Isopren und Myrcen) erhalten.

6 Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Dienen und Alkynylsulfoxiden bzw. Alkynylsulfonen ist als Diels-Alder-Reaktion mit normalen Elektronenbedarf aufzufassen und kann unter thermischen Bedingungen durchgeführt werden.⁷³ Auch ist die Aktivierung mit Lewis-Säuren in der Literatur beschrieben, so dass sogar Umsetzungen bei Raumtemperatur möglich sind.⁷⁴ Bisher wurde gezeigt, dass das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink Diels-Alder-Reaktionen zwischen 1,3-Dienen und Alkynylarylsulfiden effektiv katalysierte. Im folgenden wurde versucht, diese Ergebnisse auf Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone mit Schwefel in höheren Oxidationsstufen zu übertragen. Die Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone wurden hierbei durch Oxidation der entsprechenden Sulfide in sehr guten Ausbeuten hergestellt (siehe experimenteller Teil).

Alkynylarylsulfone

Bei den Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Alkynylarylsulfonen (**114**) wurde bei der Verwendung von 10-30 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur vollständiger Umsatz der Alkine **114a-c** beobachtet. Die hierbei erhaltenen Dihydroaromaten wurden mit DDQ oder KMnO_4 zu den entsprechenden Diarylsulfonen **115a-c** oxidiert (Schema 79 und Tabelle 11). Kontrollexperimente in Abwesenheit von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ ergaben keinen Umsatz (GC- und GC-MS-Analyse). Jedoch waren die isolierten Ausbeuten deutlich geringer als bei den Reaktionen der entsprechenden Alkynylaryl-sulfide. Außerdem wurden nicht identifizierbare Nebenprodukte beobachtet. Auch ließ sich die Ausbeute durch die Verwendung von höheren Katalysatorbeladungen nicht steigern. So wurde bei der Verwendung von 10 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ nur 46 % an **115b** isoliert (Tabelle 11, Nr. 2), wogegen mit 17 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ nur 40 % an **115b** erhalten wurden.



Schema 79 Synthese von Diarylsulfonen mit 2,3-Dimethylbutadien als Dien-Komponente

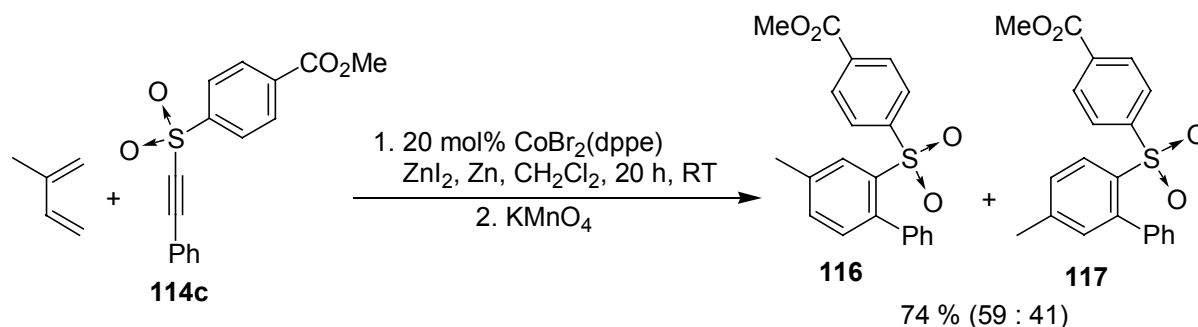
Tabelle 11 Synthese von Diarylsulfonen mit 2,3-Dimethylbutadien als Dien-Komponente

Nr.	Alkynylsulfon (114)	mol % Kat. ^[a]	Produkt (115)	Ausb. (%) ^[b]
1	 114a	20	 115a	31
2	 114b	10	 115b	46
3	 114c	32	 115c	< 20 ^[c]

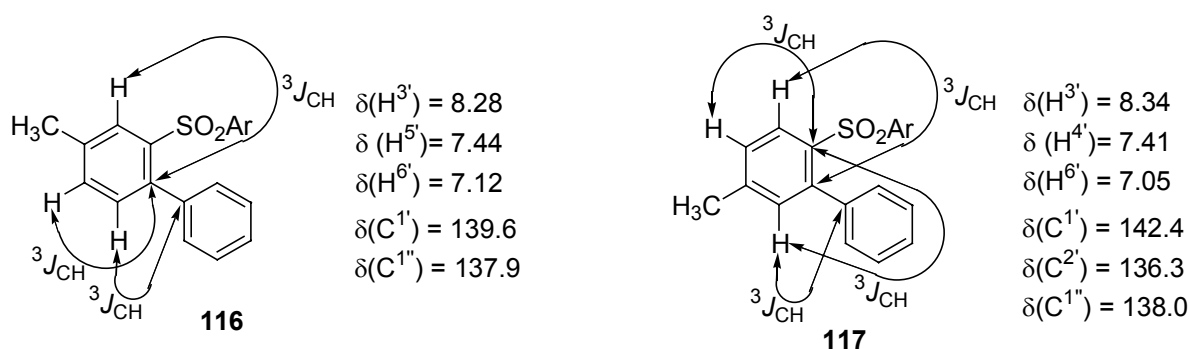
[a] mol% CoBr₂(dppe). [b] Ausbeute über zwei Stufen. [c] Als Produktgemisch erhalten, das neben **115c** den entsprechenden Dihydroaromaten sowie weitere Verunreinigung enthielt.

Bei der Reaktion zwischen Isopren und dem Phenylethynylsulfon **114c** wurden unter Verwendung von höheren Katalysatorbeladungen nach der Oxidation mit KMnO₄ die beiden regioisomeren Diarylsulfone **116** und **117** in einer guten Ausbeute von insgesamt 74 % erhalten (Schema 80). Demgegenüber ergab die analoge Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nur eine schlechte Ausbeute an **115c** (vgl. Tabelle 11, Nr. 3).⁷⁵ Dieser Effekt kann mit der höheren Reaktivität von Isopren gegenüber 2,3-Dimethyl-1,3-butadien erklärt werden. Allerdings entstanden bei der Reaktion mit Isopren die beiden regioisomeren Diarylsulfone **116** und **117** mit einer schlechten Selektivität (59 : 41). Dieses Ergebnis war gegensätzlich zu der analogen Reaktion zwischen Isopren und dem entsprechenden Phenylethynylsulfid **79e**, bei der die beiden Diels-Alder-Produkte **84c** und **85c** in guter Regioselektivität (89 : 11) entstanden (vgl. Tabelle 10, Nr. 3). Es gelang die regioisomeren Sulfone **116** und **117** durch

Säulenchromatographie zu trennen. Die Konstitution der Isomere wurde unabhängig voneinander durch HMBC-Experimente bestimmt (Schema 81).



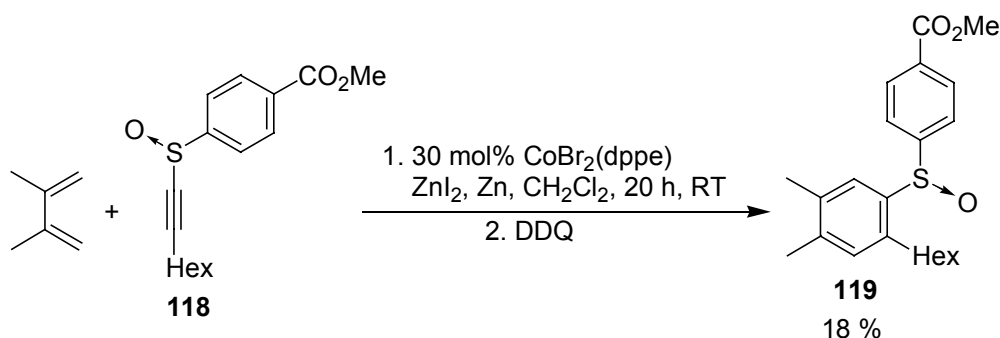
Schema 80 Synthese von Diarylsulfonen mit Isopren als Dien-Komponente



Schema 81 HMBC von **116** und **117**

Alkynylarylsulfoxide

Bei der Reaktion zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und dem Octinylsulfoxid **118** waren 30 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ notwendig, um bei Raumtemperatur vollständigen Umsatz zu erhalten. Zudem wurden mehr Nebenprodukte als bei den Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynylarylsulfonen beobachtet. Nach der Oxidation mit DDQ wurde das Diarylsulfoxid **119** mit einer Ausbeute von nur 18 % isoliert (Schema 82). Demzufolge waren Alkynylarylsulfoxide unter den üblichen Reaktionsbedingungen weniger reaktiv als Alkynylarylsulfone.

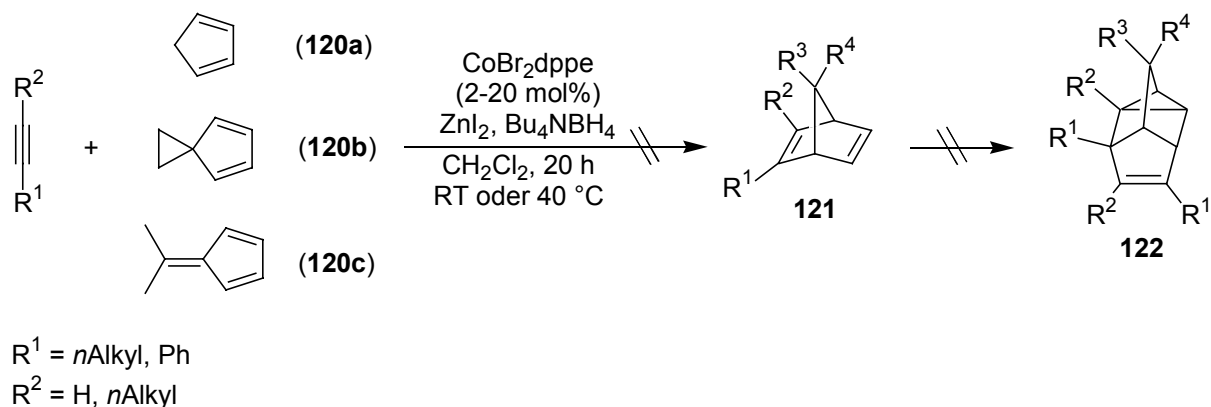
**Schema 82** Synthese von Diarylsulfoxiden*Zusammenfassung*

Obwohl unter Katalyse von CoBr₂(dppe), ZnI₂ und Zink Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynylarylsulfoxiden und Alkynylarylsulfonen unter milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden konnten, war die Ausbeute der Produkte deutlich geringer als bei den Reaktionen mit den entsprechenden Alkynylarylsulfiden. Bei der Reaktion mit Isopren als 1,3-Dien-Komponente wurden die beiden regioisomeren Cycloaddukte nur in einer schlechten Regioselektivität erhalten. Demzufolge wäre eine Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion mit einem Alkynylarylsulfid und nachfolgende Oxidation des Sulfids zum Sulfoxid bzw. Sulfon günstiger. Jedoch könnte nach Optimierung des Katalysatorsystems eine Alternative zu thermischen Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynylsulfoxiden und Alkynylsulfonen realisiert werden, so dass Substrate mit labilen funktionellen Gruppen unter milden Reaktionsbedingungen umgesetzt werden könnten.

7 Untersuchungen an weiteren 1,3-Dienen und Dienophilen in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen

7.1 Untersuchungen an weiteren 1,3-Dienen

Nachdem im Arbeitskreis *Hilt* und im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde, dass das Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4) eine Reihe acyclischer 1,3-Diene als Substrate akzeptierte, wurde die Eignung von Cyclopentadien (**120a**) in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion getestet. Mit dieser Reaktion wäre der Zugang zu Norbornadien-Derivaten mit elektronisch neutralen Substituenten (**121**) unter milden Reaktionsbedingungen möglich. Die gebildeten substituierten Norbornadiene (**121**) könnten mit einem zweiten Äqui-valent Alkin oder auch mit einem anderen Alkin unter Kobalt(I)-Katalyse in einer neutralen Homo-Diels-Alder-Reaktion zu polysubstituierten Deltacyclinen (**122**) reagieren. Es wäre somit eine Domino-Reaktionssequenz aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer Kobalt(I)-katalysierten Homo-Diels-Alder-Reaktion denkbar. Im Verlauf dieser Untersuchungen zeigte sich jedoch, dass selbst bei höheren Katalysatorbeladungen und erhöhter Reaktionstemperatur keine Diels-Alder-Reaktionen zwischen Cyclopentadien (**120a**) und Alkinen stattfand (Schema 83).



Schema 83 Versuch der Durchführung von Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien-Derivaten

Neben Cyclopentadien (**120a**) wurden auch die substituierten, nicht dimerisierenden Cyclopentadien-Derivate **120b** und **120c** getestet. Als Alkine wurden in dieser Reaktion sowohl terminale (Phenylacetylen und 1-Octin) als auch interne (3-Hexin) verwendet. Die

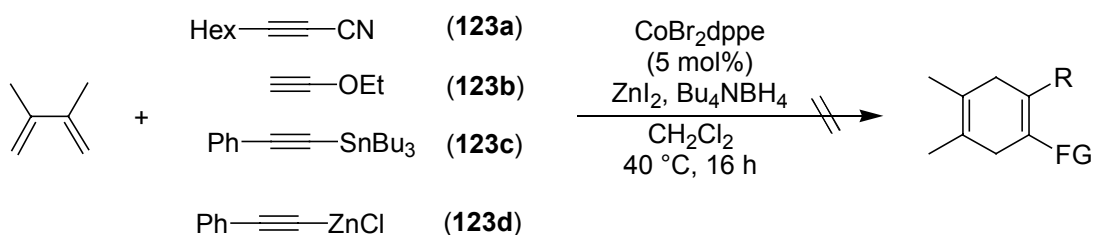
Unreaktivität der Cyclopentadien-Derivate kann dadurch erklärt werden, dass sie mit Kobalt(I) stabile Komplexe bildeten, die keine weitere Reaktion mehr eingingen. So wurde bei der Zugabe von Dimethylfulven (**120c**) zu der Katalysatormischung ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4) eine exotherme Reaktion beobachtet. Da 1,3-Cyclohexadien ebenfalls nicht mit Alkinen reagierte,⁷⁶ scheinen cyclische 1,3-Diene allgemein keine geeigneten Substrate für das Katalysatorsystem zu sein.

Außer Cyclopentadien-Derivaten wurde auch das konjugierte Trien 1,3,5-Hexatrien als Substrat getestet. Jedoch wurde bei der Reaktion mit einem Überschuss an Phenylacetylen unter Verwendung von 3 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ ein 1:1-Addukt nur in Spuren beobachtet (GC- und GC-MS-Analysen). Stattdessen entstanden in größeren Mengen eine Reihe von Dimeren des 1,3,5-Hexatriens.

7.2 Untersuchungen von weiteren funktionalisierten Alkinen

Im Rahmen der Untersuchung von 1-funktionalisierten Alkinen wurde bisher gezeigt, dass 1-Halogenalkine keine geeigneten Substrate für das Katalysatorsystem $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4 waren. Hingegen katalysierte das System effektiv die Diels-Alder-Reaktion mit Alkynylarylsulfiden und Alkynylboronestern²⁵ als Dienophil-Komponenten. Im folgenden wurde die Reaktivität von weiteren 1-funktionalisierten Alkinen untersucht.

Hierbei stellte sich heraus, dass 1-Alkynitrile wie **123a** nicht mit 1,3-Dienen in einer Diels-Alder-Reaktion reagierten (Schema 84). Generell scheinen Stickstoff-funktionalisierte Verbindungen keine geeigneten Substraten für den Katalysator zu sein, selbst wenn der Stickstoff weit vom Reaktionszentrum entfernt ist. Diese Ergebnisse können durch die Koordination des Stickstoffs an das Kobalt-Zentrum erklärt werden. Kürzlich wurde jedoch im Arbeitskreis Hilt entdeckt, dass mit Phthalimiden eine Stickstoff-Schutzgruppe zur Verfügung steht, mit der Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt werden können.⁶⁷

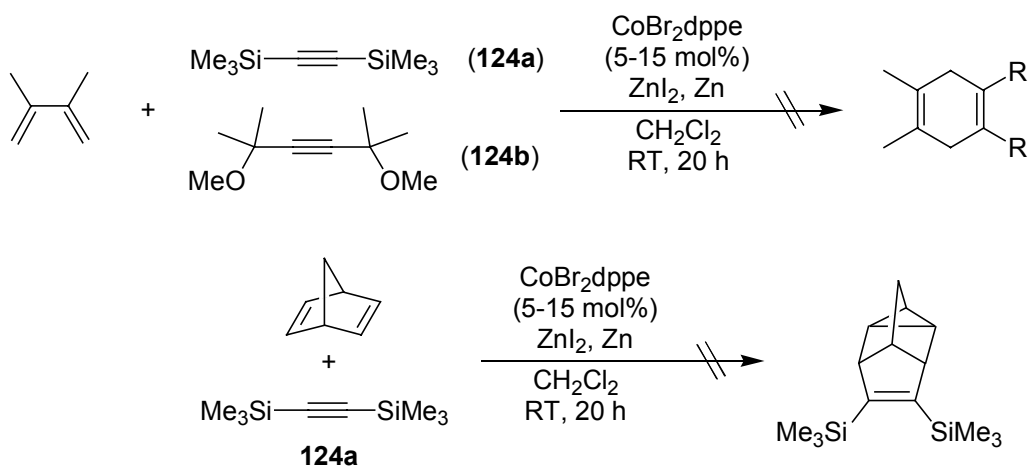


Schema 84 Unreaktive Alkine in Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen

Auch wurde bei Reaktion zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Ethoxyacetylen (**123b**) kein Diels-Alder-Reaktionen Produkt (Schema 84), sondern nur die Polymerisation von Ethoxyacetylen beobachtet (GC-Analyse). Eventuell könnten 1-Alkinylether unter Kobalt(I)-Katalyse mit 1,3-Dienen umgesetzt werden, wenn der sterische Anspruch des Ether- und/oder des Alkinyl-Substituenten erhöht wird, da diese Substrate weniger polymerisationsempfindlich sind.

Ebenso konnten bei den Reaktionen von Zinn- (**123c**) und Zink-funktionalisierten (**123d**) Alkinen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien kein Cycloaddukt beobachtet werden (Schema 84). Die Reaktionen wurden mittels GC- und GC-MS verfolgt, wobei die Proben im Fall der Zink-Verbindung (**123d**) zuvor mit D₂O gequentscht wurden. Der Grund für die Unreaktivität dieser Substrate war vermutlich, dass eine Transmetallierung auf Kobalt stattfand. Die hierbei gebildeten σ -Alkinyl-Kobalt-Komplexe katalysierten die Diels-Alder-Reaktion nicht mehr.

Im Arbeitskreis *Hilt* wurde bereits festgestellt, dass Silicium-funktionalisierte Alkine geeignete Substrate für das Katalysatorsystem CoBr₂(dppe), ZnI₂ und Zink bzw. Bu₄NBH₄ waren.^{18,22} Auch wurde mit dem Trimethylsilylethynylsulfid **79g** und Isopren erfolgreich eine Diels-Alder-Reaktion durchgeführt (siehe Tabelle 10, Nr. 5). Jedoch reagierte 3-Methyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (**73**) mit Isopren unter Kobalt(I)-Katalyse nur noch in schlechter Ausbeute zum Diels-Alder-Produkt (**74**, siehe Schema 55). Hingegen reagierte Bistrimethylsilylacetylen (**124a**) unter Kobalt(I)-Katalyse weder mit Isopren in einer Diels-Alder-Reaktion, noch mit Norbornadien in einer Homo-Diels-Alder-Reaktion (GC-MS-Analyse) (Schema 85). Diese Ergebnisse können mit der zunehmenden sterischen Hinderung des Silyl-Substrats erklärt werden.



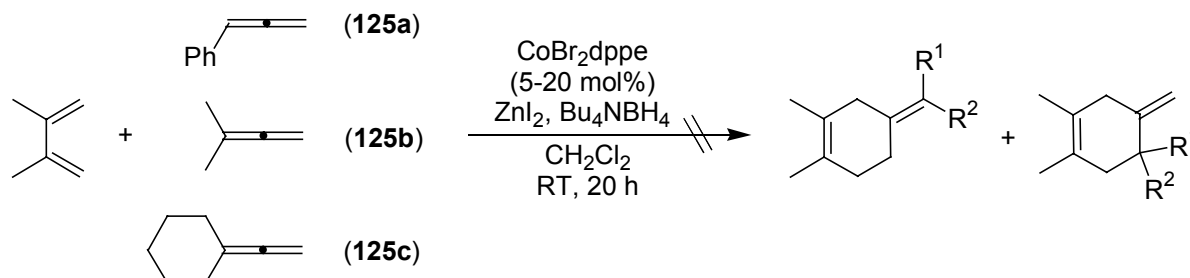
Schema 85 Unreaktive Alkine in Kobalt(I)-katalysierten Reaktionen

Ebenfalls aus sterischen Gründen fand keine Reaktion zwischen dem sterisch anspruchsvollem Bismethylether **124b** und Isopren statt (GC-MS-Analyse) (Schema 85).

7.3 Durchführung von Kobalt(I)-katalysierten Reaktionen mit Allenen

Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

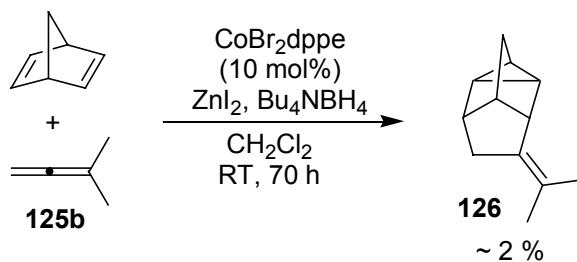
Nachdem die große Anwendungsbreite und die Einschränkungen von Alkinen als Dienophile in der Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktion gezeigt wurde, wurde die Eignung von Allenen als Dienophile getestet. Jedoch führten die Reaktionen zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1-substituierten Allenen (**125a**) sowie 1,1-disubstituierten Allenen (**125b** und **125c**) unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4 zu komplizierten Produktgemischen (Schema 86). Während keine 1:1-Addukte zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und den Allenen detektiert wurden, zeigten GC- und GC-MS-Analysen, dass die Allen-Einheit reduziert wurde. Außerdem wurden eine Reihe von Addukten zwischen dem reduzierten Allen und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien beobachtet.



Schema 86 Versuch der Durchführung von Diels-Alder-Reaktionen mit Allenen

Reaktionen mit Norbornadien

Zwar reagierte Norbornadien mit 3-Methyl-1,2-butadien (**125b**) zum Homo-Diels-Alder-Produkt **126**, aber es wurde, selbst bei der Verwendung von 10 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, nur mit einer Ausbeute von etwa 2 % als verunreinigtes Produkt isoliert (Schema 87). Wie die Analyse des ^1H -NMR zeigte, erfolgte die Addition von Norbornadien chemoselektiv an das terminale π -System des Allens **125b**.⁷⁷ Daneben wurden in geringen Mengen zwei 1:2-Addukte nachgewiesen (GC-MS-Analyse).



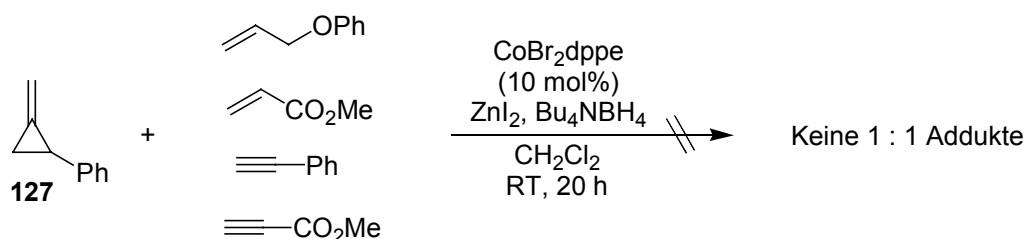
Schema 87 Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und 3-Methyl-1,2-butadien

Der Hauptgrund für die geringe Ausbeute war vermutlich die Polymerisation des Allens unter den Reaktionsbedingungen. Möglicherweise ließe sich die Ausbeute der Homo-Diels-Alder-Reaktion steigern, wenn als Substrate sterisch anspruchsvollere, polymerisationsunempfindlichere Allene verwendet werden.

8 Kobalt(I)-katalysierte Reaktionen mit Methylencyclopropan-Derivaten

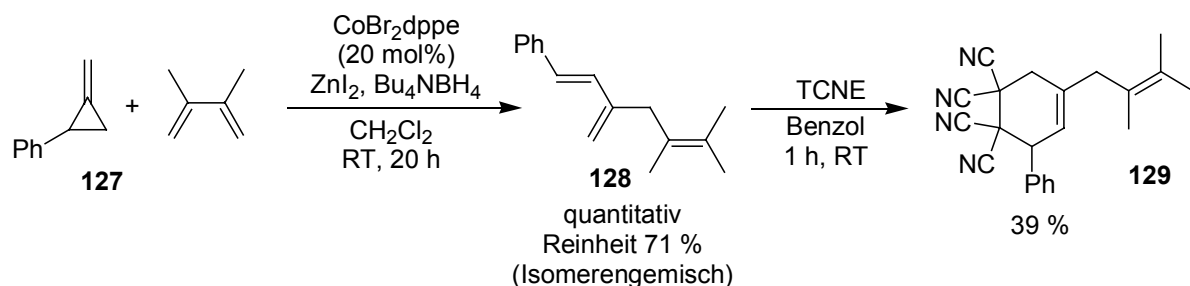
Nachdem bisher die Anwendungsbreite des Katalysatorsystems $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4 in der neutralen Diels-Alder-Reaktionen untersucht wurde, sollten weitere Möglichkeiten des Katalysators ausgearbeitet werden. Zunächst wurde hierbei das gespannte Ringsystem 2-Methylencyclopropylbenzol (**127**) als Substrat getestet. In der Literatur⁷⁸ sind Nickel- und Palladium-katalysierte [2 + 2]-, [3 + 2]-, [3 + 2 + 2]- und [4 + 3]-Cycloadditionen mit Methylencyclopropan und seinen Derivaten beschrieben. Hier wurde die Möglichkeit von Reaktionen unter Kobalt(I)-Katalyse untersucht.

Dabei wurde festgestellt, dass Methylencyclopropylbenzol (**127**) weder mit terminalen Alkenen, noch mit terminalen Alkinen reagierte (Schema 88). Hierbei wurden sowohl elektronisch neutrale Substrate (Allylphenylether und Phenylacetylen), als auch elektronenarme Substrate (Acrylsäureethylester und Acetylen-carbonsäureethylester) getestet. Während bei der Reaktion mit Acetylen-carbonsäureethylester nur Cyclotrimerisierungsprodukte des Alkins detektiert wurden, fand mit den anderen Substraten keine Reaktion statt (GC-MS-Analyse).



Schema 88 Versuch der Durchführung von Kobalt(I)-katalysierten Reaktionen zwischen 2-Methylencyclopropylbenzol und Alkenen bzw. Alkinen

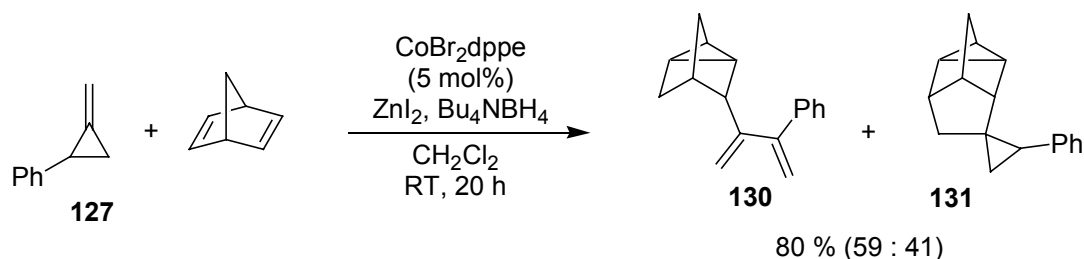
Dagegen reagierte 2-Methylencyclopropylbenzol (**127**) mit 1,3-Dienen unter Öffnung des gespannten Rings zu 1,4-Hydrovinylierungsprodukten. Bei der Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wurde **128** als Hauptprodukt identifiziert, das als nicht trennbares Isomerengemisch in einer Reinheit 71 % isoliert wurde. Bei der Verwendung von 20 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurde das Isomerengemisch quantitativ erhalten (Schema 89). Obwohl die Struktur der Nebenisomere nicht eindeutig bestimmt werden konnte, ließen die NMR-Daten den Schluss zu, dass es sich hierbei um Doppelbindungs-Isomere von **128** mit einem konjugierten 1,3,5-Trien-System handelte.



Schema 89 Kobalt(I)-katalysierten Reaktion zwischen 2-Methylcyclopropylbenzol und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Da das Hauptisomer **128** und die anderen erhaltenen Isomere konjugierte 1,3-Dien-Einheiten enthielten, konnten sie in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanoethylen abgefangen werden. Dabei wurde das Produkt **129** der Diels-Alder-Reaktion zwischen **128** und Tetra-cyanoethylen nach säulenchromatographischer Reinigung analysenrein mit einer Ausbeute von 39 % über zwei Stufen erhalten (Schema 89).

Das System ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4) katalysierte auch die Reaktion zwischen Norbornadien und 2-Methylcyclopropylbenzol (**127**). Bei der Verwendung von 5 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurden zwei isomere Produkte im Verhältnis von 59 : 41 mit insgesamt 80 % Ausbeute isoliert (Schema 90). Die beiden Produkte wurden säulenchromatographisch getrennt und vollständig charakterisiert. Es bildete sich unter Öffnung des gespannten Rings das Hydro-vinylierungsprodukt **130** und das Homo-Diels-Alder-Produkt **131**, bei dem der Dreiring erhalten war. Das Cycloaddukt **131** wurde als einziges Diastereomer erhalten. Jedoch konnte seine relative Konfiguration nicht bestimmt werden.



Schema 90 Reaktion zwischen 2-Methylcyclopropylbenzol und Norbornadien

Die beschriebenen Umsetzungen von 2-Methylcyclopropylbenzol (**127**) mit ungesättigten Substraten haben gezeigt, dass unter Kobalt(I)-Katalyse keine $[2 + 2]$ -, $[3 + 2]$ -, $[3 + 2 + 2]$ - oder $[4 + 3]$ -Cycloadditionen stattfanden, wie sie mit Nickel- und Palladium-Katalysatoren beschrieben sind.⁷⁸ Jedoch wurden bei der Reaktion zwischen **127** mit 2,3-Dimethylbutadien

Hydro-vinylierungsprodukte erhalten. Auch führte die Umsetzung von **127** mit Norbornadien zu einem Gemisch aus einem Hydrovinylierungsprodukt und einem Homo-Diels-Alder-Produkt. Damit wurden bisher nicht in der Literatur beschriebene Reaktionswege von Methylen-cyclopropan-Derivaten entdeckt. Da als Methylen-cyclopropan-Derivat bisher nur **127** getestet wurde, müssten weiterführende Untersuchungen Möglichkeiten von Kobalt(I)-katalysierten Reaktionen mit Methylen-cyclopropan und seinen Derivaten zeigen. Auch wäre es interessant festzustellen, ob die Selektivität der Reaktion, die bisher aus präparativer Sicht nicht befriedigend ist, durch Optimierung des Katalysatorsystems gesteigert werden kann.

9 Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungen

Übergangsmetall-katalysierte Hydrosilylierungen von Alkenen und Alkinen sind in der Literatur⁷⁹ gut dokumentiert. Auch die 1,4-Hydrosilylierungen von 1,3-Dienen ist mit Rh-, Pd-, Pt-, Ru-, Ni-, Cr-, Fe- und Co-Katalysatoren beschrieben.⁸⁰ Hier wurde die 1,4-Hydrosilylierung mit niedervalenten Kobalt-Katalysatoren untersucht.

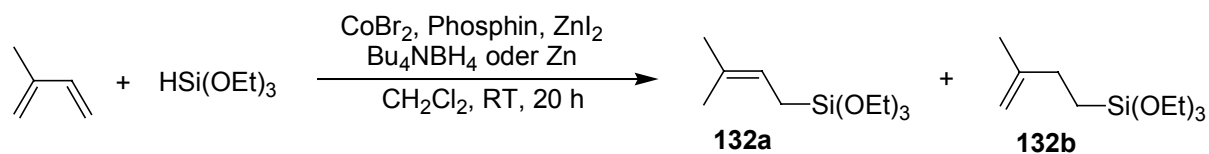
Die bisher Literaturbekannten Kobalt-katalysierten Hydrosilylierungen von 1,3-Dienen lieferten meist aus präparativer Sicht keine brauchbaren Ergebnisse, da die Produkte nur in mäßigen Ausbeuten und Selektivitäten erhalten wurden.^{80c-h,m,p} Beispielsweise untersuchte *Lappert*^{80c} das Katalysatorsystem $\text{Co}(\text{acac})_3$, AlEt_3 in 1,4-Hydrosilylierungen von 1,3-Dienen. Dabei wurden die erwarteten Produkte in Ausbeuten von nur 41-48 % erhalten und außerdem die Bildung von Nebenprodukten beobachtet. Als reaktiverer und selektiverer Katalysator erwies sich das analoge System mit Nickel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$, AlEt_3).

Ebenfalls stellte *Lappert*^{80h} fest, dass auch der Kobalt(0)-Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die 1,4-Hydrosilylierung von 1,3-Dienen katalysierte. Während bei den Umsetzungen von cyclischen Dienen mit verschiedenen Silanen nur ein Produkt erhalten wurde, führten die analogen Reaktionen mit acyclischen 1,3-Dienen zu Produktgemischen. Die Hydrosilylierungsprodukte wurden hierbei in Ausbeuten von 48-82 % erhalten. Die bisher besten Ergebnisse in Kobalt-katalysierten 1,4-Hydrosilylierungen von 1,3-Dienen erhielt *Ojima*^{80p} bei der Umsetzung von Isopren mit Dimethylphenylsilan. Unter Katalyse von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden die beiden regioisomeren 1,4-Hydrosilylierungsprodukte in einer Selektivität von 82 : 18 erhalten. Beim Hauptprodukt erfolgte die Si-C-Knüpfung an der höher substituierten Doppelbindung. Der mittels GC bestimmte Umsatz von Dimethylphenylsilan betrug 81 %.

1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan

Im Verlauf der Untersuchungen von Kobalt(I)-katalysierten Hydrosilylierungen zeigte sich, dass das Original-Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4) die Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan effektiv katalysierte (Schema 91 und Tabelle 12, Nr. 1 und 2). Bei dieser Reaktion wurde eine Mischung aus dem 1,4- und dem 1,2-Hydrosilylierungsprodukt (**132a** bzw. **132b**) in einer guten Selektivität von 88 : 12 erhalten. Hierbei wurden spezifisch die Regioisomere gebildet, bei denen die Si-C-Knüpfung an der niedriger substituierten Doppelbindung erfolgte. Mit 6 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurde das Produktgemisch mit einer guten

Ausbeute von 83 % und mit 1 mol% CoBr₂(dppe) mit einer noch durchaus akzeptablen Ausbeute von 66 % isoliert.



Schema 91 Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan in Abhängigkeit vom Phosphin-Liganden

Tabelle 12 Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan in Abhängigkeit vom Phosphin-Liganden

Nr.	Phosphin (mol%)	Red.mittel	mol% CoBr ₂	Verhältnis 132a : 132b ^[a]	Ausb. (%)
1	dppe (6)	Bu ₄ NBH ₄	6.0	88 : 12	83
2	dppe (1)	Bu ₄ NBH ₄	1.0	87 : 13	66
3	dppm (5)	Bu ₄ NBH ₄	5.0	> 99 : 1	63
4	dppm (1)	Bu ₄ NBH ₄	1.0	– ^[b]	Spuren ^[c]
5	dppp (3)	Bu ₄ NBH ₄	3.0	46 : 54	6
6	<i>PnBu</i>₃ (2)	<i>Bu</i>₄NBH₄	1.0	> 99 : 1	89
7	<i>PnBu</i> ₃ (0.5)	Bu ₄ NBH ₄	0.25	> 99 : 1	5
8	<i>PiBu</i>₃ (2)	<i>Bu</i>₄NBH₄	1.0	> 99 : 1	88
9	<i>PnBu</i> ₃ (2)	Zink	1.0	> 99 : 1	52

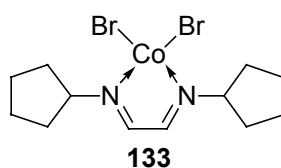
[a] Das Produktverhältnis wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. [b] Das Produktverhältnis wurde nicht bestimmt. [c] Obwohl das Hydrosilylierungsprodukt im GC-MS-nachgewiesen wurde, konnte nach destillativer Aufarbeitung kein Produkt isoliert werden.

Interessanterweise zeigte sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen, dass die Regioselektivität der Hydrosilylierung durch die Ringgröße des Chelat-Komplexes verändert werden konnte. Während beim Ersatz von dppe durch dppm als einziges nachweisbares Regioisomer das 1,4-Produkt **132a** gebildet wurde (Tabelle 12, Nr. 3), entstand mit dppp anstelle von dppe das 1,2-Produkt **132b** in schlechter Selektivität und Ausbeute als Hauptprodukt (Tabelle 12, Nr. 5).

Die beste Selektivität und Reaktivität wurde jedoch mit dem Katalysatorsystem erzielt, bei dem dppe durch 2 mol Äquivalente *PnBu*₃ ersetzt wurde. Hier wurde mit nur 1.0 mol% CoBr₂ als einziges nachweisbares Regioisomer das 1,4-Hydrosilylierungsprodukt **132a** mit einer

sehr guten Ausbeute von 89 % erhalten (Tabelle 12, Nr. 6). Ähnliche Ergebnisse lieferte die Verwendung von $PtBu_3$ als Phosphin-Ligand (Tabelle 12, Nr. 8). Diese Ergebnisse waren gegensätzlich zu den in der Literatur⁸⁰ beschriebenen 1,4-Hydrosilylierungen. Hier wurde meistens das 1,4-Regioisomer gebildet, bei dem die Si-C-Knüpfung an der höher substituierten Doppelbindung erfolgte. Übergangsmetall-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungen, bei denen das 1,4-Regioisomer **132a** als Hauptprodukt entstand, sind dagegen in Literatur^{80j,l,m,o,q,s} wenig beschrieben. Hierbei wurden immer Produktgemische erhalten. Neben der guten Regioselektivität wären weitere Vorteile des Katalysatorsystems ($CoBr_2$, $PnBu_3$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4) seine leichte Zugänglichkeit, sein niedriger Preis im Vergleich zu Edelmetall-Katalysatoren und die milden Reaktionsbedingungen.

Bei der Hydrosilylierung lieferte die Verwendung des Reduktionsmittels Bu_4NBH_4 bessere Ausbeuten als die Verwendung von Zink (vgl. Tabelle 12, Nr. 6 und Nr. 9). Der Einsatz von allen anderen getesteten Phosphor-haltigen Liganden (PPh_3 , $POtOl_3$, $P(C_6F_5)_3$, $Ph_2P(2-Pyrr)$, $PcHex_3$, $dppf$, H_2PtBu und $P(OMe)_3$) führte unter den in Schema 91 angegebenen Reaktionsbedingungen (5 mol% $CoBr_2$) nicht zum Erfolg. Bei diesen Reaktionen wurden Hydrosilylierungsprodukte nur in Spuren gebildet, wobei nach der Destillation komplizierte Produktgemische isoliert wurden. Die anderen entstandenen Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Ebenso führte die Reaktion mit dem Kobalt-Diazadien-Komplex **133** (Schema 92), sowie die Reaktionen in Abwesenheit eines Liganden, von $CoBr_2$ und von ZnI_2 nicht zum Erfolg.

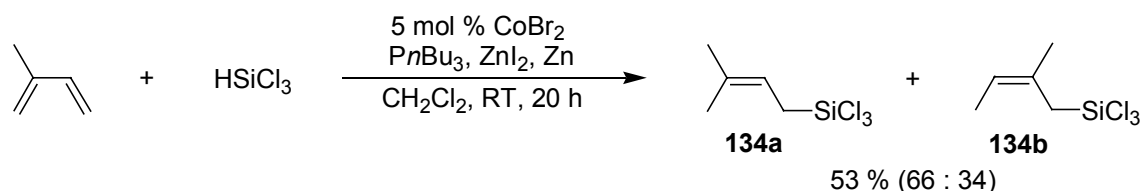


Schema 92 In der Hydrosilylierungsreaktion getesteter Kobalt-Diazadien-Komplex

1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit weiteren Silanen

Nachdem ein Katalysatorsystem ($CoBr_2$, $PnBu_3$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4) gefunden wurde, das die 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan effektiv katalysierte, wurde im folgenden die Anwendungsbreite des Systems getestet. Zunächst wurden Reaktionen zwischen Isopren und anderen Silanen als Triethoxysilan durchgeführt. Im Verlauf dieser Untersuchungen zeigte sich, dass das System die 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Trichlorsilan zwar katalysierte, die Ausbeute und die Selektivität jedoch deutlich schlechter

als bei der entsprechenden Reaktion mit Triethoxysilan war (Schema 93). Nach destillativer Aufarbeitung wurden die beiden regio-isomeren 1,4-Hydrosilylierungsprodukte **134a** und **134b** im Verhältnis von 66 : 34 mit insgesamt 53 % Ausbeute erhalten. Da bei der Verwendung von Bu_4NBH_4 als Reduktionsmittel die Reduktion von Trichlorsilan anzunehmen war, wurde es durch Zink ersetzt.



Schema 93 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Trichlorsilan

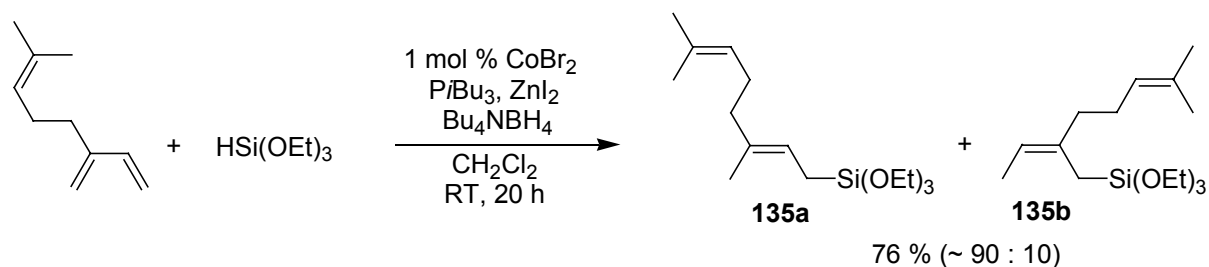
Dagegen führte die Reaktion zwischen Isopren und Triethylsilan unter den gleichen Reaktionsbedingungen (5 mol% CoBr_2) mit PnBu_3 , PiBu_3 und dppe als Phosphin-Liganden nicht zum Erfolg. Hierbei wurden Hydrosilylierungsprodukte nur in Spuren gebildet, wobei nach der Destillation komplizierte Produktgemische isoliert wurden. Die anderen gebildeten Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Die Reaktion zwischen Isopren und Triphenylsilan mit dem Original-Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4) misslang ebenfalls. Hier wurde im GC-MS-Spektrum kein Produkt detektiert.

1,4-Hydrosilylierung von Myrcen mit Triethoxysilan

Da bei der 1,4-Hydrosilylierung von Isopren von allen getesteten Silanen Triethoxysilan das beste Ergebnis lieferte, wurde dieses in weiteren Hydrosilylierungsreaktionen mit anderen 1,3-Dienen getestet. Hierbei zeigte sich, dass das System CoBr_2 , PiBu_3 , ZnI_2 , Bu_4NBH_4 die 1,4-Hydrosilylierung von Myrcen, das ebenso wie Isopren als 2-substituiertes 1,3-Dien aufzufassen ist, mit Triethoxysilan ebenfalls effektiv katalysierte (Schema 94).

Jedoch wurde bei dieser Reaktion neben dem 1,4-Hydrosilylierungsprodukt **135a**, bei dem die Si-C-Knüpfung an der niedriger substituierten Doppelbindung des 1,3-Diens erfolgte, ein weiteres Isomer gebildet, wie GC-MS- und ^{13}C -NMR-Analysen zeigten. Die Struktur des Nebenprodukts konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da seine Signale im ^1H -NMR des Produktgemisches nicht aufgelöst waren. Jedoch lassen die ^{13}C -NMR-Daten den Schluss zu, dass es sich hierbei um das 1,4-Regioisomer **135b** handelte, bei dem die C-Si-Knüpfung an der höher substituierten Doppelbindung des 1,3-Diens erfolgte. Die beiden Produkte wurden

mit einer guten Ausbeute von insgesamt 76 % und guter Selektivität (~ 90 : 10, bestimmt durch GC-MS-Analyse) erhalten.

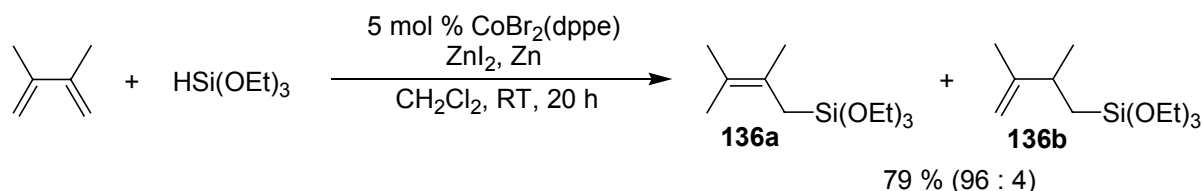


Schema 94 1,4-Hydrosilylierung von Myrcen mit Triethoxysilan

Hydrosilylierung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit Triethoxysilan

Nachdem gezeigt wurde, dass unter Katalyse von CoBr_2 , PnBu_3 oder PiBu_3 , ZnI_2 und Bu_4NBH_4 erfolgreich 1,4-Hydrosilylierungen zwischen 2-substituierten 1,3-Dienen (Isopren und Myrcen) und Triethoxysilan durchgeführt werden konnten, wurde versucht diese Ergebnisse auf 1,4-Hydrosilylierungen von 1,3-Dienen mit anderen Substitutionsmustern zu übertragen. Jedoch wurde festgestellt, dass bei der Reaktion zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Triethoxysilan mit diesen Katalysatoren (PnBu_3 oder PiBu_3 als Phosphin-Ligand und 5 mol% CoBr_2) das erwartete 1,4-Hydrosilylierungsprodukt **136a** nur in Spuren (< 10 %) gebildet wurde. Nach der destillativen Aufarbeitung wurde das Produkt nicht rein erhalten. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Verwendung von dppm als Phosphin-Ligand erzielt, wogegen bei der Verwendung von dppf kein Hydrosilylierungsprodukt detektiert wurde (GC-MS-Analyse).

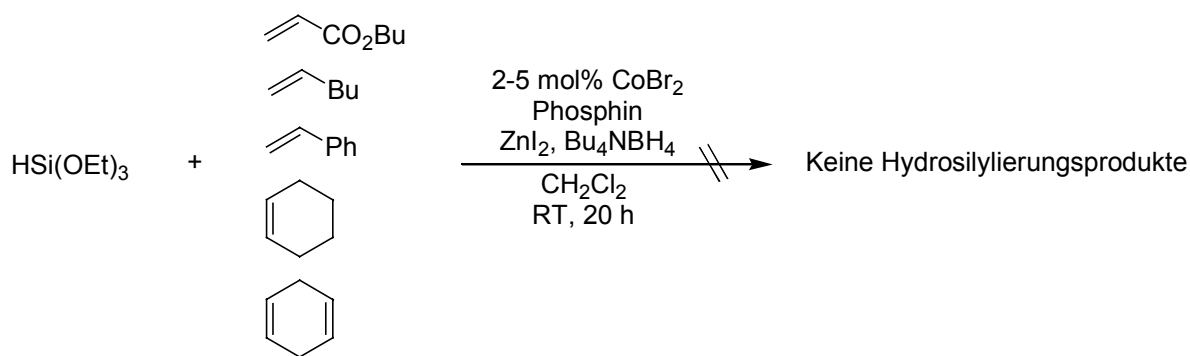
Erstaunlicherweise erwies sich jedoch der Original-Katalysator ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink) bei dieser Reaktion hinsichtlich Reaktivität und Selektivität als am besten, wobei das Reduktionsmittel Zink bessere Ergebnisse als Bu_4NBH_4 lieferte. (Schema 95). Unter Verwendung von 5 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurde nach destillativer Aufarbeitung eine Mischung aus dem 1,4- und dem 1,2-Hydrosilylierungsprodukt (**136a** bzw. **136b**) mit einer Ausbeute von insgesamt 79 % in sehr guter Selektivität (96 : 4) isoliert. Demgegenüber betrug die Ausbeute bei der Verwendung von Bu_4NBH_4 unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen nur 47 %. Dabei wurde ein Produktgemisch isoliert, das neben dem 1,4- und dem 1,2-Hydrosilylierungsprodukt (**136a** bzw. **136b**) zusätzlich in geringen Mengen weitere nicht identifizierte Verunreinigungen enthielt.



Schema 95 Hydrosilylierung von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit Triethoxysilan

Versuch der Hydrosilylierung von Alkenen

Im Gegensatz zu 1,3-Dienen führte die Hydrosilylierung von einfachen Alkenen mit Triethoxy-silan unter allen getesteten Reaktionsbedingungen nicht zum Erfolg (GC-MS-Analyse). So wurde bei der Reaktion mit dem Akzeptor-substituierten Alken Acrylsäurebutylester unter Verwendung von PiBu_3 als Liganden kein Hydrosilylierungsprodukte beobachtet. Ebenso misslangen die Reaktionen mit terminalen, nicht aktivierten Alkenen (1-Hexen und Styrol) unter Verwendung von PnBu_3 oder dppe als Liganden. Auch verlief die Reaktion mit dem internen Alken Cyclohexen unter Verwendung von dppe als Liganden nicht erfolgreich. Die Reaktion mit 1,4-Cyclohexadien unter Verwendung von PiBu_3 als Liganden misslang ebenfalls (Schema 96).



Schema 96 Versuch der Hydrosilylierung von Alkenen

Zusammenfassung

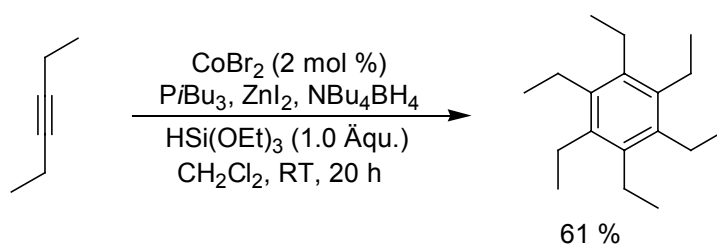
Mit dem System CoBr_2 , PnBu_3 , ZnI_2 und Bu_4NBH_4 wurde ein sehr reaktiver und hochselektiver Katalysator für die 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan entdeckt. Dieses Ergebnis konnte jedoch nicht allgemein auf die 1,4-Hydrosilylierung von 1,3-Dienen übertragen werden. Während die 1,4-Hydrosilylierung zwischen anderen 2-substituierten 1,3-Dienen (Myrcen) und Triethoxysilan noch präparativ brauchbare Ergebnisse lieferte, war dieses Kata-

lysatorsystem ungeeignet für die 1,4-Hydrosilylierung von 1,3-Dienen mit anderen Substitutionsmustern (2,3-Dimethyl-1,3-butadien). Bei diesen Dienen konnte jedoch der Original-Katalysator ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Zink) benutzt werden. Ebenso führte die 1,4-Hydrosilylierung mit anderen Silanen als Triethoxysilan nicht zu präparativ brauchbaren Ergebnissen. Einzig bei der Reaktion zwischen Isopren und Trichlorsilan entstanden mit dem leicht modifizierten System (CoBr_2 , $\text{P}n\text{Bu}_3$, ZnI_2 , Zink) die beiden regioisomeren 1,4-Hydrosilylierungsprodukte in schlechter Selektivität.

10 Kobalt(I)-katalysierte Cyclotrimerisierungen

Übergangsmetall-katalysierte Cyclotrimerisierungen von Alkinen sind gut dokumentiert, wobei vor allem Kobalt-Katalysatoren eine breite Anwendung gefunden haben.⁸¹ Jedoch sind inter-molekulare Cyclotrimerisierungen von unsymmetrischen Alkinen und Cotrimerisierungen von verschiedenen Alkinen schwierig durchzuführen, da hierbei das Problem der Regio- und Chemoselektivität auftritt.^{81c} Alternativ können Cyclotrimerisierungen partiell oder vollständig intramolekular durchgeführt werden. Dieser Reaktionstyp ermöglicht den effizienten Zugang zu polycyclischen Benzol-Derivaten und die genannten Probleme treten hierbei nicht auf. Der bekannteste Kobalt-Katalysator für Cyclotrimerisierungen ist der von *Vollhardt* entwickelte niedervalente Komplex $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Dieser erwies sich als ausgezeichneter Katalysator für partiell intramolekulare Cyclotrimerisierungen zwischen α,ω -Diinen und Alkinen sowie für vollständig intramolekulare Cyclotrimerisierungen von Triinen.⁸² Daneben wurde gezeigt, dass auch der Kobalt(I)-Komplex $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ diese Reaktionen katalysiert.⁸³

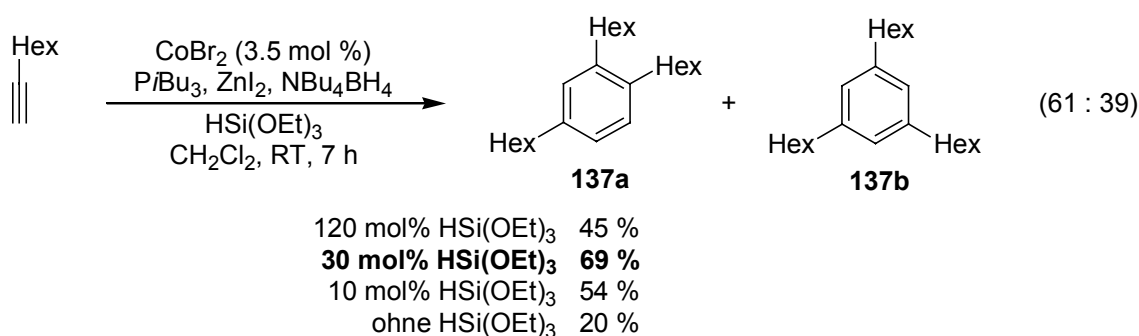
Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, katalysierte das System bestehend aus CoBr_2 , P^iBu_3 oder P^tBu_3 , ZnI_2 und Bu_4NBH_4 effektiv die 1,4-Hydrosilylierung von 2-substituierten 1,3-Dienen mit Triethoxysilan. Beim Versuch dieses Ergebnis auf die Hydrosilylierung von Alkinen zu übertragen, wurden keine Hydrosilylierungsprodukte, sondern die Cyclotrimerisierung des Alkins beobachtet. So wurde unter Katalyse von CoBr_2 , P^iBu_3 , ZnI_2 und Bu_4NBH_4 in Gegenwart von 1.0 mol Äquivalenten Triethoxysilan aus 3-Hexin Hexaethylbenzol mit einer Ausbeute von 61 % erhalten (Schema 97).



Schema 97 Cyclotrimerisierung von 3-Hexin

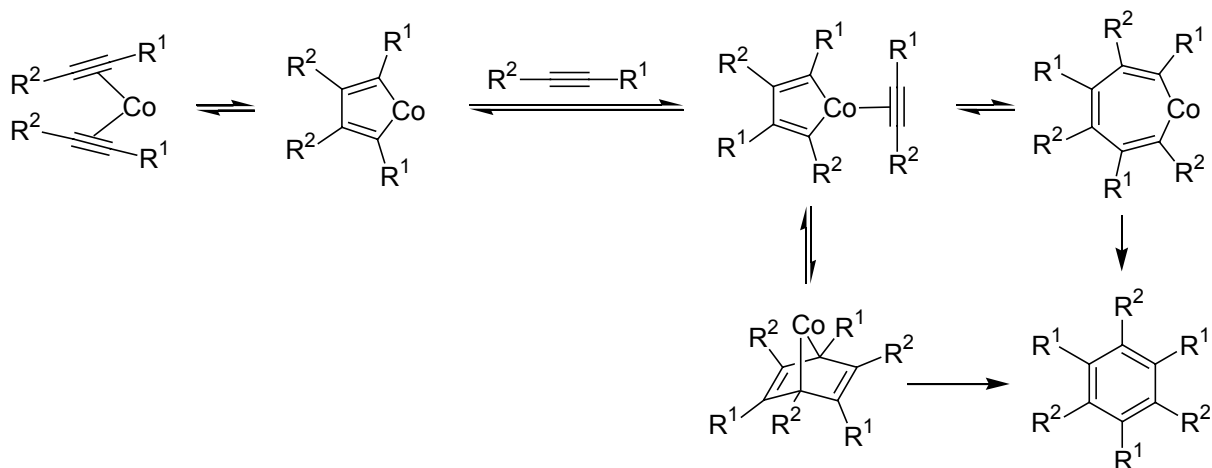
Ebenso wurden aus 1-Octin die beiden isomeren Trihexylbenzole **137a** und **137b** mit insgesamt 45 % Ausbeute in einer schlechten Selektivität von 61 : 39 erhalten (Schema 98). Interessanterweise wurde im weiteren Verlauf der Untersuchungen eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Triethoxysilan festgestellt (GC-MS-Analyse).

Die Ergebnisse zu den Untersuchungen in Abhängigkeit vom Verhältnis 1-Octin : Triethoxysilan sind in Schema 98 zusammengefasst. Während die Reaktion beim Zusatz von einem kleinen Überschuss an Tri-ethoxysilan am schnellsten ablief, war aus nicht nachvollziehbaren Gründen die isolierte Aus-beute der Cyclotrimerisierungsprodukte bei der Zugabe von 30 mol% Triethoxysilan am höchsten.



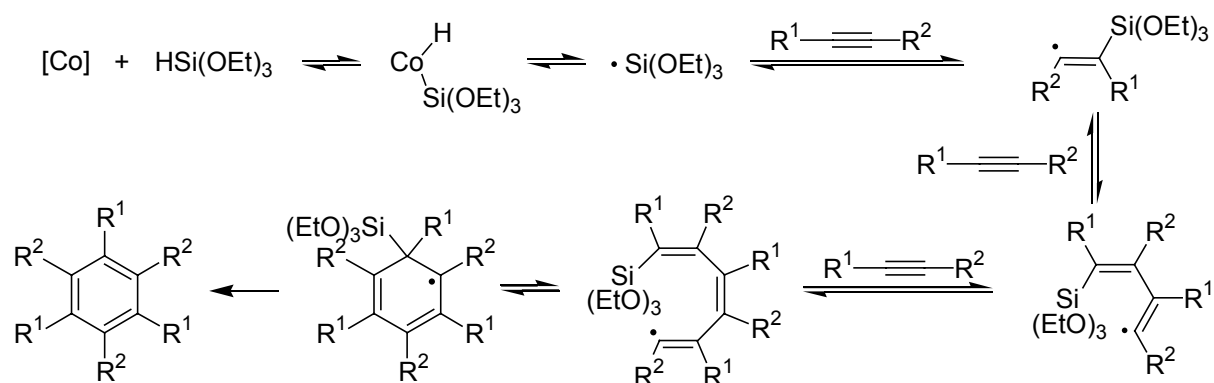
Schema 98 Cyclotrimerisierung von 1-Octin in Abhängigkeit vom Verhältnis 1-Octin : Tri-ethoxysilan

Der Effekt der Erhöhung Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von Triethoxysilan könnte dadurch erklärt werden, dass Triethoxysilan den Kobalt-Katalysator aktivierte. Nach der Aktivierung kann die Reaktion in Analogie zum allgemein akzeptierten Mechanismus der Übergangsmetall-vermittelten Cyclotrimerisierung am Kobalt-Zentrum ablaufen (Schema 99).⁶



Schema 99 Mechanismus der Kobalt-vermittelten Cyclotrimerisierung von Alkinen

Alternativ könnte das Ergebnis dadurch erklärt werden, dass unter Kobalt(I)-Katalyse Silyl-Radikale gebildet wurden. In diesem Fall kann auch eine durch Silyl-Radikale vermittelte Cyclotrimerisierung stattfinden (Schema 100).⁸⁴



Schema 100 Mechanismus der Silyl-Radikal-vermittelten Cyclotrimerisierung von Alkinen

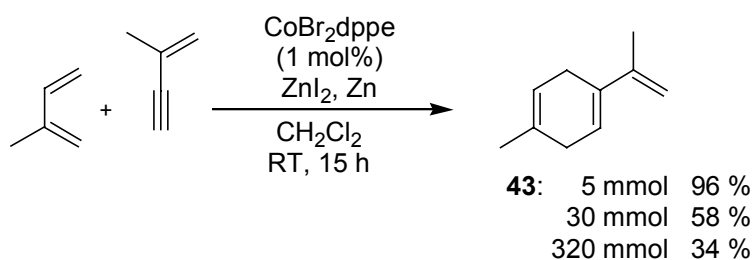
Die durchgeführten Experimente zeigten die Möglichkeit von Alkin-Cyclotrimerisierungen unter Katalyse von in situ gebildeten niedervalenten Kobalt-Verbindungen. Hierbei wurde der interessante Effekt festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Zusatz von Triethoxysilan erhöht wurde. Jedoch lieferte die Cyclotrimerisierung von unsymmetrischen Alkinen die entsprechenden Benzol-Derivate nur in schlechten Selektivitäten. Weiterführende Untersuchungen an anderen Substraten mit optimierten Katalysatorsystemen müssten zeigen, ob eine leicht zugängliche Alternative zu den bekannten Übergangsmetall-Katalysatoren entwickelt werden kann.

11 Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-, 1,4-Hydrovinylierungs- und 1,4-Hydrosilylierungs-Reaktionen im größeren Maßstab

Bisher durchgeführte Untersuchungen haben die Anwendungsbreite des Katalysatorsystems aus $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink gezeigt. Der Katalysator vermittelte neutrale Diels-Alder-, Homo-Diels-Alder-, 1,4-Hydrovinylierungs- und 1,4-Hydrosilylierungs-Reaktionen unter sehr milden Reaktionsbedingungen. Die entsprechenden Produkte wurden hierbei in guten Ausbeuten und Selektivitäten erhalten. Es stellte sich nun die Frage, ob diese Reaktionen auch für präparative Anwendungen im größeren Maßstab durchführbar sind.

Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die neutrale Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und 3-Methylbut-3-en-1-in im kleineren Maßstab bereits erfolgreich durchgeführt. Hier wurde untersucht, ob die Reaktion auch im größeren Maßstab durchführbar war. Jedoch führte die Vergrößerung des Reaktionsansatzes zu drastischen Ausbeuteverlusten. So wurde bei der Reaktion im 1-5 mmol Maßstab sehr gute Ausbeuten von mehr als 90 % erzielt, was bereits in Kap. 1.2 gezeigt wurde und anhand von Schema 101 noch einmal verdeutlicht ist.

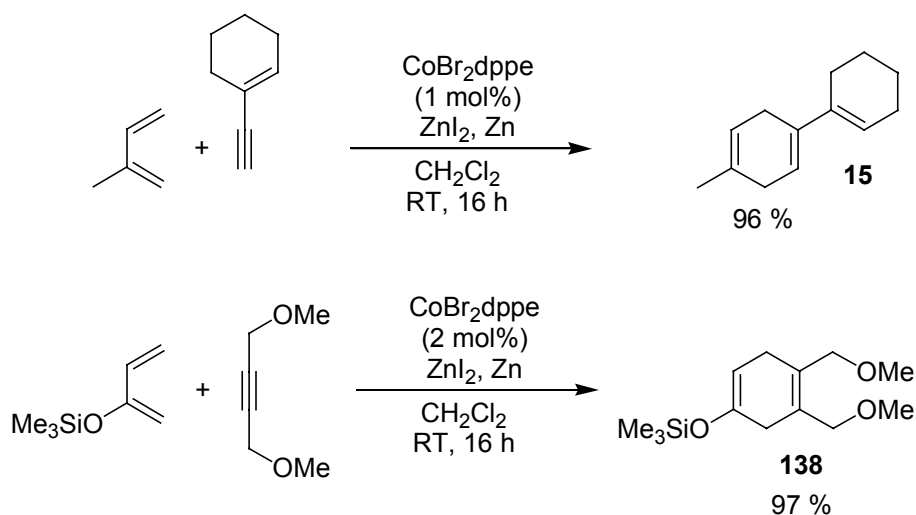


Schema 101 Reaktion zwischen Isopren und 3-Methylbut-3-en-1-in in Abhängigkeit von der Ansatzgröße

Dagegen betrug die Ausbeute der Reaktion bei der Durchführung im 30 mmol Maßstab nur 58 % und im 320 mmol Maßstab nur noch 34 % (Schema 101). Im letzten Fall wurde laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auch die Umlagerung der exocyclischen Doppelbindung zum aromatischen System beobachtet, so dass **43** hier nur in einer Reinheit von 80 % isoliert werden konnte. Diese Ergebnisse sind vermutlich auf die starke Wärmeentwicklung während der Reaktion zurückzuführen. Obwohl bei der Durchführung der Reaktion im größeren Maßstab

ein Trockeneiskühler verwendet wurde und 3-Methylbut-3-en-1-in langsam zugetropft wurde, wäre es trotzdem möglich, dass im Reaktionsansatz lokal sehr hohe Temperaturen auftraten. Bei diesen hohen Temperaturen könnte das Produkt umlagern. Auch könnte das Alkin polymerisieren oder durch Verdampfung über den Kühler entweichen.

Die Diels-Alder-Reaktionen zwischen Isopren und 1-Ethynylcyclohexen sowie zwischen 2-Methoxy-1,3-butadien und 1,4-Dimethoxybut-2-in wurden bereits im Arbeitskreis *Hilt* im kleineren Maßstab (1-5 mmol) mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt.^{18,21} Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass diese Reaktionen im Gegensatz zu der Reaktion zwischen Isopren und 3-Methylbut-3-en-1-in auch im größeren Maßstab (40-50 mmol) erfolgreich durchgeführt werden konnten (Schema 102).



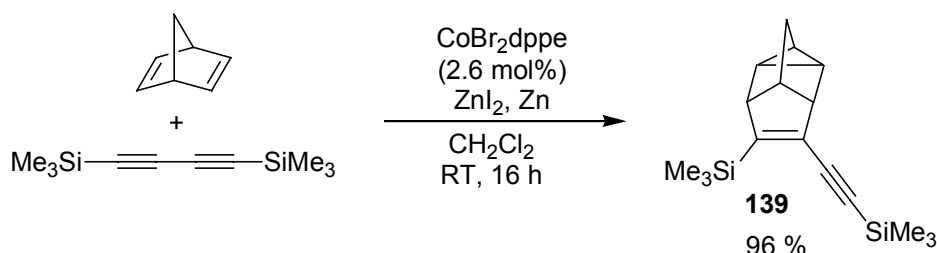
Schema 102 Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen

Bei diesen Reaktionen trat ebenfalls eine starke Wärmeentwicklung auf. Daher sollten sie im größeren Maßstab in einem verschlossenen, druckstabilen Rohr und mit nicht mehr als 2.0 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ durchgeführt werden. Nach der Trennung vom Katalysator durch einfache Filtration wurden die Produkte **15** und **138** mit sehr guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten (Schema 102). Die Regioselektivität der Reaktion zwischen Isopren und 1-Ethynylcyclohexen war ebenfalls sehr gut (> 90 : 10).

Kobalt(I)-katalysierte neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktionen

Auch die neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und 1,4-Bistrimethylsilylbuta-1,3-dien, die bereits im Arbeitskreis *Hilt* im kleineren Maßstab (1 mmol) mit guter

Ausbeute durchgeführt wurde,²² konnte erfolgreich im größeren Maßstab (26 mmol) durchgeführt werden. Unter Verwendung von nur 2.6 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurde nach säulenchromatographischer Reinigung das Homo-Diels-Alder-Produkt **139** mit einer sehr guten Ausbeute von 96 % isoliert (Schema 103). Hierbei wurde mit einem kleinem Überschuss an Norbornadien (1.2 eq.) wahrscheinlich aus sterischen Gründen keine weitere Addition von Norbornadien an die zweite Dreifachbindung beobachtet.



Schema 103 Neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktion zwischen Norbornadien und Bistrimethylsilylbuta-1,3-dien

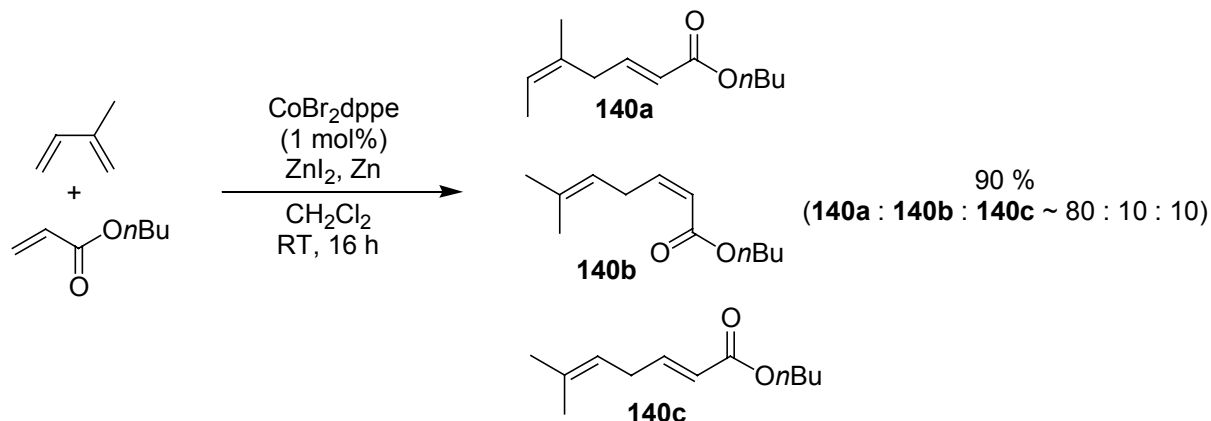
Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrovinylierungen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, katalysierte das System $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 , Bu_4NBH_4 neben Diels-Alder- und Homo-Diels-Alder-Reaktionen auch die 1,4-Hydrovinylierung von 1,3-Dienen mit terminalen, nicht aktivierten Alkenen. Auch reagierten Acrylsäureester als terminale, aktivierten Alkene mit 1,3-Dienen in 1,4-Hydrovinylierungsreaktionen.³¹ Die Durchführung dieser Reaktionen im größeren Maßstab ist hier beschrieben.

So konnte die Reaktion zwischen Isopren und Acrylsäurebutylester mit nur 1.0 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ im 160 mmol Maßstab erfolgreich durchgeführt werden. Nach einfacher Destillation der Reaktionsmischung wurden hierbei drei isomere 1,4-Hydrovinylierungsprodukte mit einer sehr guten Ausbeute von 90 % erhalten. Dabei war die Reaktion spezifisch bezüglich den linearen 1,4-Hydrovinylierungsprodukten (Schema 104).

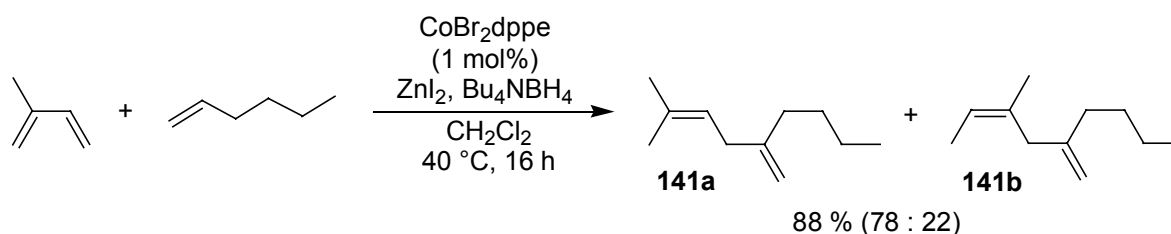
Erstaunlicherweise erwies sich in dieser Reaktion das Reduktionsmittel Zink als reaktiver gegenüber Bu_4NBH_4 . Beim Einsatz von Bu_4NBH_4 waren 10 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ notwendig, um vollständigen Umsatz zu erzielen. Als Hauptprodukt wurde in guter Selektivität (~ 80 %, bestimmt durch GC-MS-Analyse) das lineare 1,4-Hydrovinylierungsprodukt **140a** erhalten, bei dem die C-C-Knüpfung an der höher substituierten Doppelbindung des Isoprens erfolgte. Während das eine Nebenprodukt aufgrund der ^1H -NMR-Daten eindeutig als **140b** identifiziert wurde, konnte die Struktur vom zweiten Nebenprodukt nicht eindeutig bestimmt

werden, da im ^1H -NMR des Produktgemisches seine Signale selbst bei 500 MHz nicht aufgelöst waren. Jedoch ließen die ^{13}C -NMR-Daten des Produktgemisches den Schluss zu, dass es sich hierbei um **140c** handelte (Schema 104).



Schema 104 1,4-Hydrovinylierung von Isopren mit Acrylsäurebutylester

Ebenso konnte die 1,4-Hydrovinylierung von Isopren mit 1-Hexen im 250 mmol Maßstab erfolgreich durchgeführt werden. Mit nur 1.0 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ wurden bei leicht erhöhter Reaktionstemperatur (40 °C) zwei isomere 1,4-Hydrovinylierungsprodukte mit sehr guter Ausbeute und recht guter Selektivität erhalten (Schema 105). Im Gegensatz zu der Reaktion mit Acrylsäurebutylester wurden hier spezifisch die verzweigten 1,4-Hydrovinylierungsprodukte gebildet, wobei beim Hauptprodukt (**141a**) die C-C-Knüpfung an der niedriger substituierten Doppelbindung des Isoprens erfolgte.

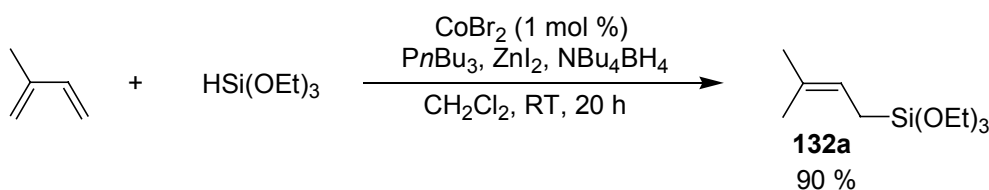


Schema 105 1,4-Hydrovinylierung von Isopren mit 1-Hexen

Die Selektivität konnte noch gesteigert werden, wenn die Reaktion bei tieferer Temperatur durchgeführt wurde. Jedoch war in diesem Fall eine höhere Katalysatorbeladung erforderlich, oder es musste eine geringere Ausbeute in Kauf genommen werden. So wurde bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur eine Selektivität von **141a** : **141b** = 84 : 16 erzielt. Dabei wurde das Produktgemisch unter Verwendung von 1 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ mit 37 % und unter Verwendung von 2 mol% $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ mit 84 % Ausbeute isoliert.

Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits die 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan unter Verwendung eines leicht modifizierten Katalysatorsystems (CoBr_2 , PnBu_3 , ZnI_2 , Bu_4NBH_4) im kleineren Maßstab (9 mmol) erfolgreich durchgeführt. Hier wurde gezeigt, dass die Reaktion auch im größeren Maßstab (122 mmol) ohne Ausbeuteverluste durchgeführt werden konnte (Schema 106). So wurde mit nur 1.0 mol% CoBr_2 als einziges detektierbares Produkt **132a** mit einer sehr guten Ausbeute von 90 % erhalten. Das Produkt wurde durch einfache Destillation aus der Reaktionsmischung isoliert.



Schema 106 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan

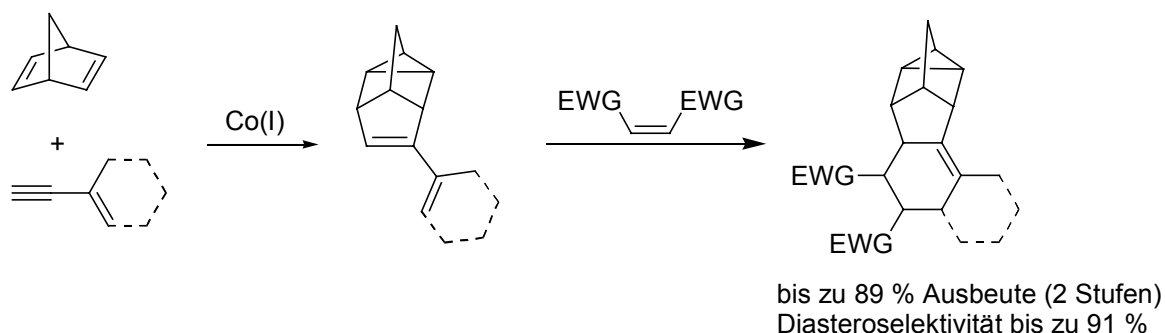
Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass unter Katalyse von $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4 1,4-Hydrovinylierungsreaktionen ohne Probleme im größeren Maßstab (100-300 mmol) durchgeführt werden konnten. Dagegen war die Durchführung von neutralen Diels-Alder- und Homo-Diels-Alder-Reaktionen im größeren Maßstab wegen der hohen Wärmeentwicklung schwieriger. Trotzdem konnten bei sorgfältiger Einhaltung der Reaktionsbedingungen eine Reihe neutraler- und Homo-Diels-Alder-Reaktionen im größeren Maßstab (20-50 mmol) durchgeführt werden. Auch die 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan war unter Katalyse mit dem leicht modifizierten System CoBr_2 , PnBu_3 , ZnI_2 und Bu_4NBH_4 im größeren Maßstab (122 mmol) möglich.

12 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Anwendungsbreite der neutralen Diels-Alder-Reaktion zwischen nicht aktivierten 1,3-Dienen und nicht aktivierten Alkinen untersucht werden. Als Katalysator wurde hierbei ein System aus $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4 , das im folgenden als Co(I) abgekürzt wird, verwendet. Im Besonderen sollte getestet werden, ob sich die Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktion als Schlüsselschritt für Domino-Reaktionssequenzen eignete und welche funktionelle Gruppen der Katalysator tolerierte.

Um eine Domino-Diels-Alder-Reaktionssequenz zu entwickeln, wurden nicht aktivierte 1,3-Enine als Substrate in Kobalt(I)-katalysierten Reaktionen getestet. So reagierte Norbornadien mit 3-Methylbut-3-en-1-in sowie mit 1-Ethynylcyclohexen unter milden Reaktionsbedingungen in einer Homo-Diels-Alder-Reaktion selektiv zu den Monoaddukten. Die entsprechenden konjugierten Cycloaddukte wurden anschließend mit reaktiven Dienophilen in einer normalen Diels-Alder-Reaktion abgefangen (Schema 107).



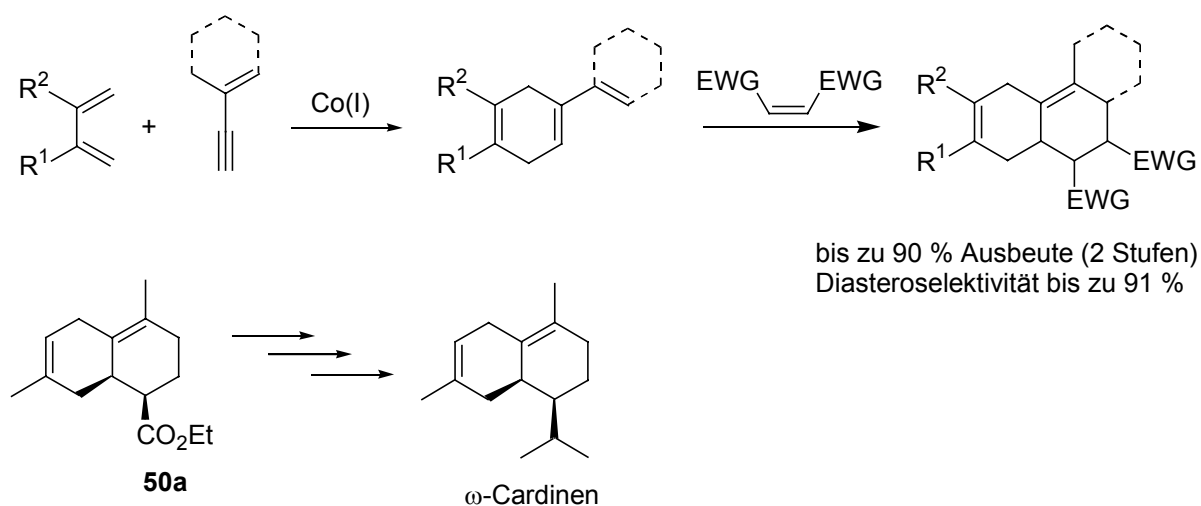
Schema 107 Homo-Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz

Mit dieser einfach durchführbaren Domino-Reaktionssequenz bestehend aus einer Kobalt(I)-katalysierten Homo-Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion wurden in zum Teil sehr guten Ausbeuten und Selektivitäten aus einfachen Startmaterialien komplexe polycyclische, polyfunktionalisierte Verbindungen synthetisiert. Dabei wurden bis zu zehn Stereozentren aufgebaut.

Da keine chirale Information bei den Reaktionen verwendet wurde, entstanden die Produkte als Racemate. Jedoch sollte es möglich sein, die Homo-Diels-Alder-Reaktion enantioselektiv durchzuführen, wenn anstatt dppe chirale Phosphin-Liganden wie Norphos verwendet würden. Nach einer diastereoselektiven normalen Diels-Alder-Reaktion könnten

enantiomerenreine, hochfunktionalisierte Polycyclen mit bis zu zehn Stereozentren erhalten werden.

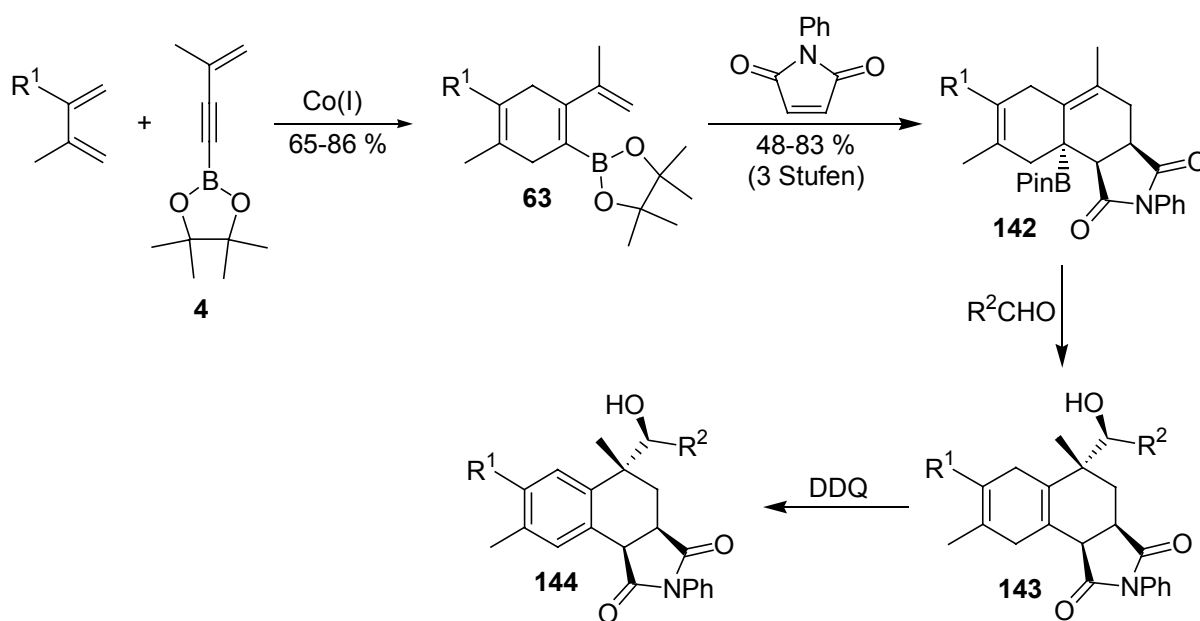
Ebenso regierten 1,3-Enine in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen unter milden Reaktionsbedingungen mit 1,3-Dienen selektiv zu den Monoaddukten. Beim Einsatz von unsymmetrischen 1,3-Dienen als Reaktionspartner wurden sehr gute Regioselektivitäten beobachtet. Die entsprechenden konjugierten Cycloaddukte konnten isoliert oder in einer normalen Diels-Alder-Reaktion mit reaktiven Dienophilen abgefangen werden (Schema 108). Auch mit dieser einfach durchführbaren Domino-Reaktionssequenz bestehend aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion und einer normalen Diels-Alder-Reaktion ließen sich aus einfachen Startmaterialien in guten Ausbeuten und Selektivitäten komplexe polycyclische, polyfunktionalisierte Verbindungen mit bis zu vier Stereozentren aufbauen.



Schema 108 Neutrale Diels-Alder – normale Diels-Alder-Reaktionssequenz

Im Besonderen wurde als Dienophil in der normalen Diels-Alder-Reaktion Acrylsäureethylester verwendet, wobei das Produkt **50a** in recht guter Ausbeute und Selektivität erhalten wurde. Diese Reaktionssequenz mit einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion als Schlüsselschritt könnte genutzt werden, um das natürliche Terpen ω -Cardinen herzustellen (Schema 108). Eine enantioselektive Synthese von ω -Cardinen könnte gelingen, wenn bei der normalen Diels-Alder-Reaktion eine chirale Lewis-Säure verwendet wird. Auch könnte eine diastereoselektive normale Diels-Alder-Reaktion mit einem chiralen Acrylsäureester möglich sein.

Es zeigte sich weiterhin, dass Bor-funktionalisierte 1,3-Enine (**4**) als Substrate in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion geeignet waren. Die Cycloaddukte (**63**) wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert. Nach der Umsetzung dieser 1,3-Dienylboronester (**63**) mit dem reaktiven Dienophil N-Phenylmaleimid in einer normalen Diels-Alder-Reaktion entstanden Allylboran-Derivate (**142**). Diese wertvollen synthetischen Intermediate wurden im Eintopfverfahren mit einer Reihe Aldehyden in einer Allylierungsreaktion umgesetzt. Dabei konnten aromatische Aldehyde, α,β -ungesättigte Aldehyde, aliphatische Aldehyde und Formaldehyd verwendet werden. Anschließend wurden die hierbei gebildeten dihydroaromatischen Homoallylalkohole (**143**) zu den entsprechenden Aromaten (**144**) oxidiert, die in guten Ausbeuten und sehr guten Diastereoselektivitäten isoliert wurden (Schema 109). Es wurde somit eine 4-Komponenten Domino-Reaktionssequenz bestehend aus einer Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion, einer normalen Diels-Alder-Reaktion und einer Allylierungsreaktion entwickelt, mit der in guten Ausbeuten und sehr guten Diastereoselektivitäten polycyclische, polyfunktionalisierte Alkohole synthetisiert werden konnten.

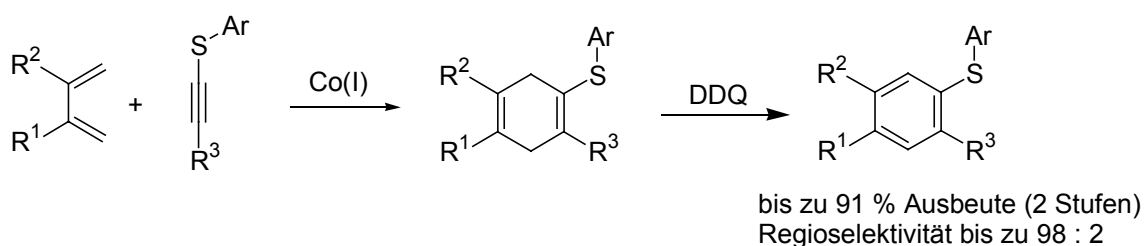


Schema 109 4-Komponenten Domino-Reaktionssequenz

Jedoch war diese Reaktionssequenz beschränkt auf das Dien **63** und das Dienophil N-Phenylmaleimid. Es wäre somit die Entwicklung einer breiter anwendbaren Reaktionssequenz wünschenswert. Dieses Problem könnte gelöst werden, wenn anstatt der Pinakolboronester die entsprechenden Trifluorborate, die leicht aus den Pinakolboronestern zugänglich sind,

verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits anhand eines Beispiels gezeigt, dass eine entsprechende Domino-Reaktionssequenz aus einer normalen Diels-Alder-Reaktion und einer Allylierungsreaktion mit Trifluorboraten möglich war.

Im Rahmen der Untersuchungen funktionalisierter Alkine wurde erstmalig gezeigt, dass sich Alkynylarylsulfide mit 1,3-Dienen in Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktionen mit guten bis sehr guten Ausbeuten umsetzen ließen. Dabei wurde zunächst eine effiziente Synthese der Alkynylarylsulfide entwickelt. Die bei der Diels-Alder-Reaktion gebildeten oxida-tionsempfindlichen, dihydroaromatischen Thioenolether konnten isoliert, oder direkt zu den entsprechenden polysubstituierten, polyfunktionalisierten Diarylsulfiden oxidiert werden (Sche-ma 110).



Schema 110 Alkynylarylsulfide in der Kobalt(I)-katalysierten neutralen Diels-Alder-Reaktion

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde festgestellt, dass im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Reaktionen die Diels-Alder-Reaktion mit Alkynylarylsulfiden nur effektiv ablief, wenn mindestens 10 mol% Kobalt-Katalysator verwendet wurde. Dies kann durch die Koordi-nation des Schwefels an das Kobalt-Zentrum erklärt werden.

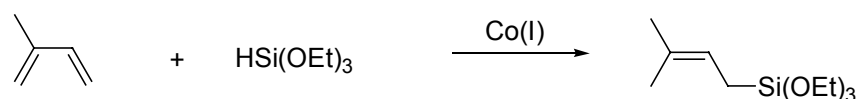
Als 1,3-Dien-Komponenten in waren 2,3-disubstituierten 1,3-Dienen (2,3-Dimethyl-1,3-butadien) und 2-substituierten 1,3-Dienen (Isopren, Myrcen und 2-Methoxy-1,3-butadien) geeignet. Dagegen waren 1-substituierte 1,3-Diene (2-Methyl-1,3-pentadien und 3-Methyl-1,3-pentadien) nur bedingt geeignet. In der Alkynylarylsulfid-Komponente tolerierte das Katalysatorsystem sowohl im Alkynyl- (R^3) als auch im Aryl-Substituenten eine ganze Reihe von Funktionalitäten, z.B. Alkyl-, Aryl-, Silyl-, Ether-, Ester- und 2-Thienyl-Gruppen. Die Reaktivität hing hierbei weniger von elektronischen und sterischen Effekten im Aryl-Substituenten als vom Einfluss koordinierender Heteroatome ab. Die Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion beim Einsatz von unsymmetrischen 1,3-Dienen (Isopren, Myrcen und 2-Methoxy-

1,3-butadien) wurde durch sterische Effekte bestimmt, wobei Regioselektivitäten von bis zu 98 : 2 erreicht wurden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die dihydroaromatischen Thioenolether isoliert oder zu den entsprechenden Diarylsulfiden oxidiert werden konnten. In weiterführenden Untersuchungen wäre es interessant festzustellen, ob auch andere Folgechemie der Thioenolether, z.B. die Hydrolyse zu den entsprechenden Ketonen, aldolähnliche Reaktionen, [3 + 2]-Cyclo-additionen oder Nickel-katalysierte *Grignard-Reaktionen* möglich wäre.

Am Ende dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob das erwähnte Katalysatorsystem ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zink bzw. Bu_4NBH_4) auch für Synthesen im größeren Maßstab geeignet ist. Hierbei wurde gezeigt, dass sich 1,4-Hydrovinylierungen, Homo-Diels-Alder- und neutrale Diels-Alder-Reaktionen mit nur 1.0 mol% Kobalt-Katalysator im Maßstab von 5-20 g durchführen ließen. Die entsprechenden Produkte wurden auf einfache Weise durch direkte Destillation aus der Reaktionsmischung oder durch Filtration über wenig Kieselgel in ausgezeichneten Ausbeuten und Reinheiten erhalten.

Darüber hinaus wurde entdeckt, dass das erwähnte Katalysatorsystem auch die 1,4-Hydrosilylierung zwischen 1,3-Dienen und Silanen katalysierte. Als Testreaktion wurde hierbei die Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan gewählt (Schema 111).



Schema 111 1,4-Hydrosilylierung von Isopren mit Triethoxysilan

Im Verlauf dieser Untersuchung zeigte sich, dass die Selektivität dieser Reaktion durch Variation des Phosphin-Liganden beeinflusst werden konnte. So wurde bei Verwendung von PnBu_3 ausschließlich das 1,4-Regioisomer, bei dem die Si-C-Knüpfung an der niedriger substituierten Doppelbindung erfolgte, in ausgezeichneter Ausbeute gebildet. Dieses Ergebnis war gegensätzlich zu den in der Literatur beschriebenen Übergangmetall-katalysierten Hydrosilylierungen, bei denen meistens das 1,4-Regioisomer, bei dem die Si-C-Knüpfung an der höher substituierten Doppelbindung erfolgte, als Hauptprodukt entstand. Diese Reaktion konnte ebenfalls im 20 g Maßstab mit nur 1.0 mol% Kobalt-Katalysator durchgeführt werden, wobei das Produkt durch einfache Destillation aus der Reaktionsmischung isoliert wurde. Es

steht somit eine preisgünstige Alternative zu den bekannten Rhodium-, Palladium-, und Platin-Katalysatoren zur Verfügung.

Jedoch konnte dieses Ergebnis nicht allgemein auf die 1,4-Hydrosilylierung von 1,3-Dienen übertragen werden. Während beispielsweise die 1,4-Hydrosilylierung zwischen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Triethoxysilan mit dem modifizierten Katalysator (CoBr_2 , $\text{P}n\text{Bu}_3$, ZnI_2 und Bu_4NBH_4) misslang, erwies sich dagegen der Original-Katalysator ($\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, ZnI_2 und Zn) in dieser Reaktion als geeignet. Weiterführende Untersuchungen müssten zeigen, ob ein Katalysatorsystem für die 1,4-Hydrosilylierung entwickelt werden kann, das ebenfalls die erwähnte hohe Selektivität und Reaktivität zeigt, jedoch breiter anwendbar ist.

C Experimenteller Teil

1 Allgemeines

Lösemittel

Die verwendeten Lösemittel wurden mit Standardmethoden getrocknet und unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert. CH_2Cl_2 und Aceton wurden über P_4O_{10} , THF und Et_2O über Natrium / Benzophenon, Hexan über CaH_2 und Toluol und Benzol über Natrium destilliert.

Die Lösemittel für die Säulenchromatographie wurden ohne weitere Trocknung im Rotationsverdampfer destilliert.

Chemikalien

- $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (grüner Feststoff) wurde durch Reaktion von CoBr_2 (5.49 g, 25.1 mmol) und dppe (10.0 g, 25.1 mmol) in trockenem THF (300 ml) hergestellt.^{31a,c}
- $\text{CoBr}_2(\text{PiBu}_3)_2$ (blaues Öl) wurde durch Reaktion von CoBr_2 (2.50 g, 11.4 mmol) und PiBu_3 (4.61 g, 22.8 mmol) in trockenem THF (140 ml) hergestellt.
- ZnI_2 wurde 20 h lang im Hochvakuum bei 160 °C getrocknet.
- Die folgenden Reagenzien wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: 3-Methylbut-3-en-1-in,⁸⁵ 2-Methoxy-1,3-butadien,⁸⁶ 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan,⁸⁷ Propargyltetrahydropyranylether,⁸⁸ Benzyl-5-hexinylether,⁸⁹ 2-Ethynylthiophen,⁹⁰ Triethoxy-silan,⁹¹ 1,4-Dimethoxybut-2-in,⁹² Bistrimethylsilylbuta-1,3-diin,⁹³ Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuremethylester (**41a**),⁹⁴ Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuremethylester (**41b**),⁹⁵ Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäureethylester (**41c**),⁹⁶ 2-Trimethylsilyloxynorbornadien (**41d**),⁹⁷ Benzoessäurebicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-ylester (**41e**),⁹⁸ 1-((6-Hydroxy-2,2-dimethyl-4-oxo-4*H*-1,3-dioxin-5-yl)methyl)pyridinium Hydroxid, internes Salz (**67**),⁴⁶ 2-Methylhepta-1,7-dien-3-in (**71**),⁹⁹ 3-Methyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (**73**),¹⁰⁰ Chlorethynylbenzol (**76a**),¹⁰¹ Bromethynylbenzol (**76b**),¹⁰² 1-Brom-3-methoxypropin (**76c**),¹⁰³ Iodethynylbenzol (**76d**),¹⁰⁴ 1-Methoxy-4-((4-methoxyphenyl)disulfanyl)benzol (**78b**),¹⁰⁵ 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoessäuremethylester (**78c**),¹⁰⁶ Dimesityldisulfid (**78d**),¹⁰⁷ Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disulfid (**78e**),¹⁰⁸ 2,4,6-Tri-methylthiophenol (**78f**),¹⁰⁹ 3-((3-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoessäuremethylester (**78h**),¹¹⁰ 2-((2-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoessäuremethylester (**78j**),¹¹¹ Dibenzo[1,2]dithiin (**78k**),¹¹² Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**120b**),¹¹³ 5-Isopropylidencyclopenta-1,3-dien (**120c**),¹¹⁴ Non-2-innitril (**123a**),¹¹⁵ Tributylphenylethynylstannan (**123c**),¹¹⁶ Phenylethynylzinkchlorid (**123d**),¹¹⁷ 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethylhex-3-in (**124b**),⁹² Propa-1,2-dienylbenzol (**127a**)¹¹⁸ und Vinylidencyclohexan (**127c**).¹¹⁸
- Die folgenden Chemikalien wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt: 1,4,10,13-Tetrathiacyclooctadeca-2,11-diin (**113**) von Prof. Dr. R. Gleiter und *t*BuPH₂ von Dr. C. Präsang. Der Kobalt-Diazadien-Komplex **133**, der Bissulfidligand $\text{PhSCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ und dppf wurden aus Beständen des Arbeitskreises entnommen.
- Die übrigen Chemikalien waren kommerziell erhältlich und wurden, wenn nicht anders erwähnt, ohne Reinigung eingesetzt.

Chromatographie

- Für die **Dünnschichtchromatographie (DC)** wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumplatten (Kieselgel 60, F₂₄₅) der Firma Merck, Darmstadt verwendet. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte neben der Detektion der Fluoreszenzlöschung bei 254 nm

durch Behandlung mit Iod und/oder durch Eintauchen in eine der folgenden Lösungen und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftfön:

- KMnO_4 (1.5 g), NaHCO_3 (5.0 g) in Wasser (400 ml).
- Molybdophosphorsäure (25 g), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10 g), konz. H_2SO_4 (60 ml) in Wasser (940 ml).
- **Säulenchromatographie** wurde an Kieselgel 60 der Firma Merck, Darmstadt (Korngröße 40-63 μm 230-400 mesh ASTM) bei Raumtemperatur mit einem Stickstoff-Überdruck von 0.2-0.4 bar durchgeführt.
- **Gaschromatographie (GC):** Gaschromatogramme wurden mit Hilfe des Hewlett & Packard HP 6850 GC System erstellt. Dabei wurde folgende Säule der Firma Hewlett & Packard verwendet: HP-1 Methylpolysiloxan (30 m x 0.32 mm x 0.25 μm). Die Detektion der getrennten Verbindungen erfolgte durch Flammenionisationsdetektoren (FID's).

2 Analytik

- **Kernresonanzspektroskopie (NMR):** Die NMR-Spektren wurden an einem Bruker ARX-200-, Bruker ARX-300-, Varian VXR400S-, Bruker ARX-500- oder Bruker-ARX 600 Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu dem deuterierten Lösemittel Signal angegeben: CDCl_3 ($\delta(^1\text{H}) = 7.26$, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$), C_6D_6 ($\delta(^1\text{H}) = 7.16$, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.06$), Aceton- d_6 ($\delta(^1\text{H}) = 2.05$, $\delta(^{13}\text{C}) = 29.84$). Die ^{13}C -NMR-, ^{11}B -NMR-, und ^{19}F -NMR-Spektren wurden immer ^1H -entkoppelt gemessen. Um die Anzahl der am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffe zu bestimmen, wurde die DEPT- oder APT-Technik verwendet. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten wurden die im Abkürzungsverzeichnis erwähnten Abkürzungen verwendet.
- **Massenspektroskopie (MS):**
 - Massenspektren wurden an einem Varian MAT CH 7A-, Varian CH7- oder VG Tibrid Spektrometer aufgenommen. Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren (EI-MS) wurden bei einer Energie von 70 eV aufgenommen. In allen MS-Spektren wurden nur charakteristische Peaks berücksichtigt und alle Prozentangaben beziehen sich auf den Basispeak.
 - Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden an einem Finnigan-MAT 95Q- oder Finnigan-MAT 95S Spektrometer aufgenommen.
 - Für die Kopplung von Gaschromatographie und massenspektroskopischer Detektion (GC-MS) wurde eine Kombination eines Hewlett & Packard HP 6890 GC-Systems mit einem Hewlett & Packard MSD 5973 Mass Selective Detector verwendet. Die Ionisation erfolgte mit der Elektronenstoß-Ionisations-Methode bei einer Energie von 70 eV.
- **Infrarotspektroskopie (IR):** IR-Spektren wurden im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} an einem Perkin-Elmer FT-IR 1000-, Bruker IFS 200 Interferometer- oder Nicolet Magna-IR 750 Spektrometer aufgenommen. Ölige Substanzen wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten und feste Substanzen als KBr-Preßling vermessen. Alle Werte wurden in cm^{-1} angegeben und es wurden nur charakteristische Banden berücksichtigt. Zur Charakterisierung der Bandenintensität wurden die im Abkürzungsverzeichnis erwähnten Abkürzungen verwendet.

3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kobalt-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen, Methode A

In einem Schlenkkolben wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ und trockenes ZnI_2 in trockenem CH_2Cl_2 unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Nach der Zugabe des Alkins und des 1,3-Diens wurde Bu_4NBH_4 dazugegeben, wobei sich die Farbe sofort von grün nach dunkelbraun änderte. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt. Sobald die Reaktion beendet war (GC- oder GC-MS-Kontrolle), wurde zu der Reaktionsmischung Et_2O hinzugefügt, so dass die Salze ausfielen. Nach Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan / Et_2O = 1 / 1) und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurden die entsprechenden dihydroaromatischen und oxidationsempfindlichen Produkte erhalten.

AAV 2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kobalt-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen, Methode B

In einem Schlenkkolben wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$, trockenes ZnI_2 und Zink-Staub in trockenem CH_2Cl_2 unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Anschließend wurde das Alkin und das 1,3-Dien zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach einer Induktionsphase von 10 min eine Farbänderung von grün nach dunkelbraun beobachtet wurde. Sobald die Reaktion beendet war (GC- oder GC-MS-Kontrolle), wurde zu der Reaktionsmischung Et_2O hinzugefügt, so dass die Salze ausfielen. Nach Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan / Et_2O = 1 / 1) und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurden die entsprechenden dihydroaromatischen und oxidationsempfindlichen Produkte erhalten.

AAV 3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3,2-Dioxaborolanen

In einem druckstabilen Rohr wurde in einer Stickstoffatmosphäre der 1,3-Dienylpinakolboron-ester (0.50-0.90 mmol, 1.0 eq.) in 0.50 ml trockenem Toluol gelöst und N-Phenylmaleimid (1.1-1.5 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 70 h lang auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurde auf 0 °C gekühlt und der entsprechende Aldehyd (1.3-6.5 eq.) zugegeben. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung 20 h lang bei Raumtemperatur gerührt oder 20 h lang erhitzt. Im folgenden wurde zusätzlich 2.0 ml Toluol zu der Reaktionsmischung zugefügt und DDQ (1.0-2.1 eq.) Portionsweise zugegeben. Dann wurde noch einmal 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz mit CH_2Cl_2 verdünnt und mit wässriger NaOH / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10 % / 10 %) Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Gradient: Pentan / AcOEt = 5 / 1 → 1 / 1) vorgereinigt und anschließend umkristallisiert.

AAV 4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Alkynylarylsulfiden aus Diaryldisulfiden

Die Herstellung der Alkynylarylsulfiden aus Diaryldisulfiden erfolgte in Analogie zu einer Vor-schrift von *MaGee*.⁵⁹ In einem Schlenkkolben wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung des Alkins (1.0-1.5 eq.) in trockenem THF (5.0-15 ml) bei -78 °C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 1.0-1.3 eq.) zugetropft und 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus dem Diaryldisulfid (1.4-7.5 mmol, 1.0 eq.) und Methyljodid (1.0-1.3 eq.) in trockenem THF (7.0-20 ml), die vorher 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, bei -78 °C zuge-tropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und danach 1 h bei Raum-temperatur gerührt. Anschließend wurde zum Reaktionsansatz eine gesättigte NH₄Cl-Lösung zugegeben, die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie oder durch Destillation gereinigt.

AAV 5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Alkynylarylsulfiden aus Arylsulfenylchloriden, Methode A

Die Diaryldisulfide bzw. die Arylthiole wurden in Analogie zu einer Vorschrift von *Harpp*⁶¹ in die entsprechenden Sulfenylchloride überführt und ohne Reinigung sofort weiter zu den ent-sprechenden Alkynylarylsulfiden umgesetzt: In einem Schlenkkolben wurde in einer Stickstoff-atmosphäre zu einer Lösung aus dem Diaryldisulfid (1.5-23 mmol) bzw. dem Arylthiol (4.1 mmol) und 3 Tropfen Triethylamin in CCl₄ (5.0-30 ml) bei 0 °C Sulfenylchlorid (1.0-1.2 eq.) zugetropft. Es wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der Rückstand 30 min im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in trockenem THF (10-40 ml) gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung des Alkins (2.0-3.0 eq. im Fall der Diaryldisulfide bzw. 1.2 eq. im Fall der Arylthiole) in trockenem THF (7.0-50 ml) bei -78 °C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 2.0-2.7 eq. im Fall der Diaryldisulfide bzw. 1.2 eq. im Fall der Arylthiole) zugetropft und die Lösung 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung des Sulfenyl-chlorids bei -78 °C zu der Lösung der Alkynyllithiumverbindung getropft. Die vereinigten Lösungen wurden 4 h bei -78 °C gerührt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde zum Reaktionsansatz eine gesättigte NH₄Cl-Lösung gegeben, die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie oder durch Destillation gereinigt.

AAV 6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Alkynylarylsulfiden aus Arylsulfenylchloriden, Methode B

In einem Schlenkkolben wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus dem Diaryldisulfid (3.4-0.80 mmol) bzw. dem Arylthiol (3.3 mmol) und 3 Tropfen Triethylamin in CCl₄ (5-10 ml) bei 0 °C Thionylchlorid (1.0-1.8 eq.) zugetropft. Es wurde 4 h bei 0 °C gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Komponenten im Vakuum entfernt und der

Rückstand 30 min im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde in trockenem THF (10-20 ml) gelöst. In einem zweiten Schlenkkolben wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung des Alkins (2.7-4.0 eq. im Fall der Diarydisulfide bzw. 1.2 eq. im Fall der Arylthiole) in trockenem THF (5.0-30 ml) bei -78 °C *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 2.2-4.0 eq. im Fall der Diarydisulfide bzw. 1.1 eq. im Fall der Arylthiole) zugetropft und die Lösung 30 min bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung des Sulfenylchlorids bei -78 °C zu der Lösung der Alkynyllithium-Verbindung getropft. Die vereinigten Lösungen wurden zunächst 6 h bei -78 °C gerührt, dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde zum Reaktionsansatz eine gesättigte NH₄Cl-Lösung gegeben, die wässrige Phase dreimal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt.

AAV 7 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von Diarylsulfiden, Diarylsulfoxiden und Diarylsulfonen

In einem 10 ml Schlenkkolben wurden in einer Stickstoffatmosphäre CoBr₂(dppe) (0.024-0.71 mmol, 10-50 mol %), trockenes ZnI₂ (0.13-4.39 mmol) und Zink-Staub (0.12-1.84 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (0.40-5.0 ml) suspendiert. Anschließend wurde das Alkynylarylsulfid bzw. das Alkynylarylsulfoxid bzw. das Alkynylarylsulfon (0.14-1.43 mmol, 1.0 eq.) und das 1,3-Dien (1.4-10.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach einer Induktionsphase von 10 min eine Farbänderung von grün nach dunkelbraun beobachtet wurde. Sobald die Reaktion beendet war (GC- oder GC-MS-Kontrolle), wurde zu der Reaktionsmischung Et₂O hinzugefügt, so dass die Salze ausfielen. Nach Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan / Et₂O = 1 / 1) und Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0-20 ml) gelöst. Anschließend wurde eine Lösung von DDQ (1.1-2.0 eq.) in Benzol (5.0-30 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 15 min bis 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum auf etwa 5 ml eingengt. Das Rohprodukt wurde zunächst über wenig Kieselgel vorgereinigt (Eluent: Pentan / Et₂O = 1 / 1), um DDQH₂ und überschüssiges DDQ zu entfernen. Die Reinigung des Produkts erfolgte anschließend durch Säulenchromatographie.

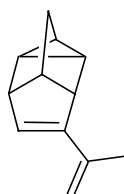
AAV 8 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrosilylierung

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden CoBr₂ (1.0-5.0 mol%), trockenes ZnI₂ (4.0-20 mol%) und das entsprechende Phosphin (1.0-5.0 mol% im Fall von Bisphosphinen bzw. 2.0-10 mol% im Fall von Monophosphinen) in trockenem CH₂Cl₂ (1.0-5.0 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Nach der Zugabe des 1,3-Diens (1.2-1.6 eq.) wurde Bu₄NBH₄ (1.3-7.0 mol%) Portionsweise zugegeben. Danach wurden die Komponenten 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Silan (5.0-10.0 mmol, 1.0 eq.) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe änderte sich hierbei von grün nach dunkelbraun. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz fraktionierend destilliert.

4 Domino-Diels-Alder-Reaktionen mit nicht aktivierten 1,3-Eninen

4.1 Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Homo-Diels-Alder-Reaktionen

Synthese von 6-Isopropenyl-1,2,4-metheno-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen (31)



In Analogie zu AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (100 mg, 0.162 mmol, 3.5 mol%), ZnI_2 (250 mg, 0.783 mmol), Norbornadien (0.50 ml, 427 mg, 4.63 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.50 ml, 348 mg, 5.26 mmol, 1.1 eq.) und Bu_4NBH_4 (50 mg, 0.194 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Nach Reinigung durch Kugelrohrdestillation (120 °C, 12 mbar) wurde **31** (376 mg, 2.55 mmol, 55 %) als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 6.00 (d, J = 3.1 Hz, 1 H), 5.05-5.02 (m, 1 H), 4.87-4.84 (m, 1 H), 2.89 (s, 1 H), 2.64-2.61 (m, 1 H), 2.02-1.99 (m, 1 H), 1.87 (s, 3 H), 1.72-1.67 (m, 1 H), 1.58-1.55 (m, 2 H), 1.38-1.29 (m, 2 H).

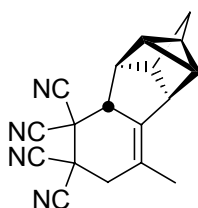
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 150.3 (C_q), 139.7 (C_q), 130.6 (CH), 110.6 (CH_2), 56.6 (CH), 49.3 (CH), 49.0 (CH), 32.9 (CH_2), 25.2 (CH), 24.7 (CH), 22.0 (CH), 20.1 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 91 (46), 115 (63), 128 (81), 143 (100), 158 (43, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$: ber.: m/z = 158.1096, gef.: m/z = 158.1085.

IR (neat): 3086 (s), 3058 (s), 2961 (s), 2860 (s), 1619 (s), 1568 (s), 1453 (s), 1270 (s), 1258 (s), 1377 (s), 876 (s), 826 (s), 801 (s), 789 (s), 725 (s).

Synthese von 1,2,3,3a,3b,6,8,8a-Octahydro-7-methyl-2,3,8-methenocyclopenta[*a*]inden-4,4,5,5-tetracarbonitril (32)



In Analogie zu AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (100 mg, 0.162 mmol, 3.1 mol%), ZnI_2 (250 mg, 0.783 mmol), Norbornadien (0.70 ml, 598 mg, 6.49 mmol, 1.2 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.50 ml, 348 mg, 5.26 mmol, 1.0 eq.) und Bu_4NBH_4 (50 mg, 0.194 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**).

Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**31**) wurde in trockenem Benzol (8.0 ml) gelöst und Tetracyano-ethylen (800 mg, 6.25 mmol, 1.2 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1) wurde **32** (1.20 g, 4.21 mmol, 80 %) als weißer Feststoff erhalten. Ein Einkristall, der sich für die Röntgenbeugung eignete, wurde durch Umkristallisation aus Et₂O erhalten.

Smpkt.: 169-170 °C.

R_f (Pentan / Et₂O = 3 / 1) = 0.37.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 3.16 (s, 1 H), 3.11 (d, *J* = 18.3 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 18.3, 1.2 Hz, 1 H), 2.84 (t, *J* = 1.7 Hz, 1 H), 2.54 (t, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 2.22 (s, 1 H), 1.81 (s, 3 H), 1.71 (d, *J* = 11.2 Hz, 1 H), 1.67 (d, *J* = 11.2 Hz, 1 H), 1.42 (td, *J* = 4.6, 1.0 Hz, 1 H), 1.34 (td, *J* = 5.1, 1.5 Hz, 1 H), 1.23 (td, *J* = 5.3, 0.9 Hz, 1 H).

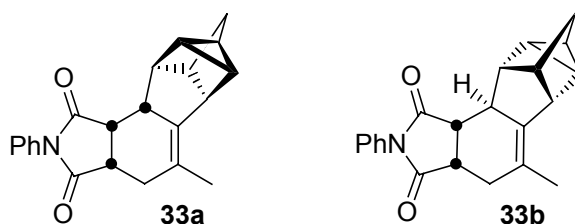
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 136.3 (C_q), 118.8 (C_q), 111.6 (CN), 111.5 (2 CN), 109.8 (CN), 46.9 (CH), 46.4 (CH), 44.2 (CH), 41.2 (C_q), 39.9 (CH), 39.5 (C_q), 38.6 (CH₂), 31.9 (CH₂), 18.3 (CH₃), 17.4 (CH), 14.4 (CH), 13.9 (CH).

MS (EI) *m/z* (%) = 143 (100), 158 (94), 193 (21), 218 (23), 244 (24), 271 (22), 286 (96, M⁺).

HRMS (EI): C₁₈H₁₄N₄: ber.: *m/z* = 286.1218, gef.: *m/z* = 286.1223.

IR (neat): 3090 (m), 3004 (s), 2963 (s), 2945 (s), 2872 (s), 2255 (w), 1630 (m), 1438 (s), 1385 (m), 1359 (m), 834 (s), 796 (s).

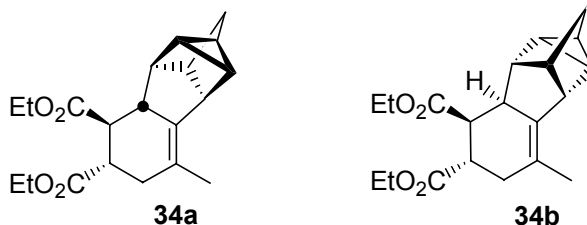
Synthese von (*cis,cis*)-3a,4,5b,6,7,8,8a,9,9a,9b-Decahydro-5-methyl-2-phenyl-6,7,9-metheno-1*H*-pentaleno[2,1-*e*]isoindol-1,3-dion (*endo*-Produkt) (33a**) und (*cis,trans*)-3a,4,5b,6,7,8,8a,9,9a,9b-Decahydro-5-methyl-2-phenyl-6,7,9-metheno-1*H*-pentaleno[2,1-*e*]isoindol-1,3-dion (*exo*-Produkt) (**33b**)**



In Analogie zu AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 2.3 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Norbornadien (0.30 ml, 256 mg, 2.78 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-ol (0.27 ml, 188 mg, 2.84 mmol, 1.0 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**31**) wurde in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und N-Phenylmaleimid (640 mg, 3.70 mmol, 1.3 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 16 h lang auf 70 °C erhitzt. Das Lösemittel wurde anschließend auf 2.0 ml eingeeengt. Die Diastereomere **33a** und **33b** wurden durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1) getrennt. Es wurden **33a** (743 mg, 2.24 mmol, 81 %) und **33b** (70 mg, 0.211 mmol, 8 %) jeweils als weißer Feststoff erhalten. Von **33a** wurde ein Einkristall, der sich für die Röntgenbeugung eignete, durch Umkristallisation aus Et₂O erhalten.

(cis,cis)-Isomer (endo-Produkt) (33a)**Smpkt.:** 160-162 °C.**R_f** (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.10.**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.41 (m, 2 H), 7.38-7.34 (m, 1 H), 7.21-7.16 (m, 2 H), 3.30 (t, *J* = 8.8 Hz, 1 H), 3.21 (ddd, *J* = 8.3, 5.3, 2.2 Hz, 1 H), 2.68-2.59 (m, 3 H), 2.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 2.23 (dd, *J* = 14.6, 5.3 Hz, 1 H), 1.76 (dd, *J* = 1.9, 1.1 Hz, 3 H), 1.63 (s, 3 H), 1.30-1.25 (m, 1 H), 1.08-0.98 (m, 2 H).**¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 179.1 (C=O), 177.8 (C=O), 141.1 (C_q), 132.3 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.5 (CH), 126.4 (2 CH), 122.9 (C_q), 44.4 (CH), 44.2 (CH), 43.0 (CH), 42.3 (CH), 42.0 (CH), 41.1 (CH), 32.6 (CH₂), 29.5 (CH₂), 19.9 (CH₃), 16.7 (CH), 16.2 (CH), 15.7 (CH).**MS** (EI): *m/z* (%) = 157 (20), 175 (65), 316 (7), 331 (100, M⁺).**HRMS** (EI): C₂₂H₂₁NO₂: ber.: *m/z* = 331.1572, gef.: *m/z* = 331.1566.**IR** (neat): 3064 (m), 2931 (m), 2862 (m), 1776 (m), 1708 (ss), 1598 (m), 1500 (s), 1456 (m), 1383 (s), 754 (m).**(cis,trans)-Isomer (exo-Produkt) (33b)****R_f** (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.18.**¹H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.43 (m, 2 H), 7.38 (tt, *J* = 7.4, 1.7 Hz, 1 H), 7.33-7.29 (m, 2 H), 3.01 (dt, *J* = 10.0, 7.8 Hz, 1 H), 2.70 (s, 1 H), 2.63 (s, 1 H), 2.57-2.47 (m, 2 H), 2.24-2.16 (m, 2 H), 1.90 (s, 1 H), 1.80 (s, 3 H), 1.64-1.56 (m, 2 H), 1.34-1.26 (m, 1 H), 1.09-1.04 (m, 2 H).**¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃): δ = 178.8 (C=O), 178.4 (C=O), 142.6 (C_q), 132.1 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.6 (CH), 126.7 (2 CH), 122.3 (C_q), 45.9 (CH), 45.8 (CH), 44.6 (CH), 44.0 (CH), 41.4 (CH), 40.3 (CH), 31.9 (CH₂), 30.3 (CH₂), 19.2 (CH₃), 15.8 (CH), 15.7 (CH), 15.5 (CH).**MS** (EI): *m/z* (%) = 155 (17), 173 (26), 277 (58), 303 (5), 316 (7), 331 (100, M⁺).**HRMS** (EI): C₂₂H₂₁NO₂: ber.: *m/z* = 331.1572, gef.: *m/z* = 331.1582.

Synthese von (trans,cis)-1,2,3,3a,3b,6,8,8a-Octahydro-7-methyl-2,3,8-methenocyclopenta[a]inden-4,5-dicarbonsäureethylester (exo-Produkt) (34a) und (trans,trans)-1,2,3,3a,3b,6,8,8a-Octahydro-7-methyl-2,3,8-methenocyclopenta[a]inden-4,5-dicarbonsäureethylester (endo-Produkt) (34b)



In Analogie zu AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 3.1 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Norbornadien (0.30 ml, 256 mg, 2.78 mmol, 1.3 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.20 ml, 139 mg, 2.10 mmol, 1.0 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in 1.0 ml CH₂Cl₂ 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das

nicht gereinigte Zwischenprodukt (**31**) wurde in trockenem Toluol (2.0 ml) gelöst und Fumarsäure-diethylester (0.38 ml, 399 mg, 2.31 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h lang auf 100 °C erhitzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung aus dem *exo*- (**34a**) und dem *endo*- (**34b**) Produkt (274 mg, 0.829 mmol, 39 %) als weißer Feststoff erhalten (**34a** : **34b** = 94 : 6, bestimmt durch GC-Analyse).

Smpkt.: 74-75 °C.

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.36.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 4.23-4.05 (m, 4 H), 3.07-3.00 (m, 1 H), 2.66 (s, 1 H), 2.49 (dd, *J* = 17.3, 8.0 Hz, 1 H), 2.32 (d, *J* = 11.4 Hz, 1 H), 2.25 (t, *J* = 11.4 Hz, 1 H), 2.09-2.02 (m, 2 H), 1.71 (s, 1 H), 1.65 (s, 3 H), 1.54 (s, 2 H), 1.27 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H), 1.23 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H), 1.19 (t, *J* = 4.3 Hz, 1 H), 1.04-0.98 (m, 2 H) (Signale von **34a**, die Signale des Nebenisomers **34b** sind nicht aufgelöst).

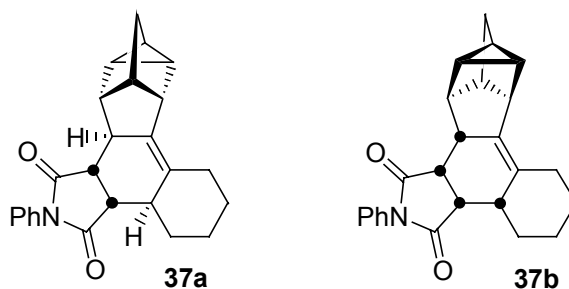
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 175.2 (CO₂Et), 175.0 (CO₂Et), 139.7 (C_q), 120.7 (C_q), 60.7 (OCH₂), 60.5 (OCH₂), 46.6 (CH), 46.5 (CH), 45.2 (CH), 44.2 (CH), 43.5 (CH), 40.6 (CH), 33.5 (CH₂), 32.0 (CH₂), 18.9 (CH), 16.6 (CH₃), 14.7 (CH₃), 14.5 (CH), 14.3 (CH), 13.9 (CH₃) (Signale von **34a**, die Signale des Nebenisomers **34b** sind nicht aufgelöst).

MS (EI) *m/z* (%) = 183 (78), 256 (100), 284 (76), 330 (7, M⁺).

HRMS (EI): C₂₀H₂₆O₄: ber.: *m/z* = 330.1831, gef.: *m/z* = 330.1847.

IR (neat): 3059 (m), 2980 (s), 2949 (s), 2933 (s), 1731 (ss), 1441 (m), 1374 (s), 1260 (s).

Synthese von (*trans,cis,trans*)-3a,3b,4,5,6,7,7c,8,9,10,10a,11,11a,11b-Tetradecahydro-8,9,11-metheno-2-phenyl-1*H*-benzo[*e*]pentaleno[1,2-*g*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (*exo*-Produkt) (37a**) und (*cis,cis,cis*)-3a,3b,4,5,6,7,7c,8,9,10,10a,11,11a,11b-Tetradecahydro-8,9,11-metheno-2-phenyl-1*H*-benzo[*e*]pentaleno[1,2-*g*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (*endo*-Produkt) (**37b**)**



In Analogie zu AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (100 mg, 0.162 mmol, 9.5 mol%), ZnI₂ (250 mg, 0.783 mmol), Norbornadien (0.20 ml, 170 mg, 1.85 mmol, 1.1 eq.), 1-Ethynylcyclohexen (0.20 ml, 181 mg, 1.70 mmol, 1.0 eq.) und Bu₄NBH₄ (50 mg, 0.194 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 2 h lang umgesetzt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**36**) wurde in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und N-Phenylmaleimid (350 mg, 2.02 mmol, 1.2 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 16 h lang auf 70 °C erhitzt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingeeengt. Die Diastereomere **37a** und **37b** wurden durch Säulen-chromatographie (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1) getrennt. Es wurden **37a** (140 mg, 0.377 mmol, 22 %) und **37b** (97 mg, 0.261 mmol, 15 %) jeweils als weißer Feststoff erhalten. Von beiden Diastereomeren wurde ein Einkristall, der sich für die Röntgenbeugung eignete, durch Umkristallisation aus Et₂O erhalten.

(trans,cis,trans)-Isomer (exo-Produkt) (37a)

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.17.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.43 (m, 2 H), 7.38 (tt, J = 7.4, 1.7 Hz, 1 H), 7.34-7.28 (m, 2 H), 2.72 (s, 1 H), 2.67 (dd, J = 8.9, 7.1 Hz, 1 H), 2.60-2.46 (m, 4 H), 2.44-2.33 (m, 1 H), 2.18-2.05 (m, 2 H), 1.89 (s, 1 H), 1.82-1.24 (m, 8 H), 1.06-0.97 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 178.7 (C=O), 178.2 (C=O), 139.8 (C_q), 132.1 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.5 (CH), 127.3 (C_q), 126.6 (2 CH), 47.2 (CH), 46.0 (CH), 45.0 (CH), 44.5 (CH), 44.2 (CH), 41.4 (CH), 35.1 (CH), 33.0 (CH₂), 31.9 (CH₂), 27.1 (CH₂), 23.9 (CH₂), 23.3 (CH₂), 16.0 (CH), 15.6 (CH), 15.1 (CH).

MS (EI) m/z (%) = 91 (19), 115 (12), 141, (18), 197 (14), 317 (53), 343 (7), 371 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₅H₂₅NO₂: ber.: m/z = 371.1885, gef.: m/z = 371.1883.

IR (neat): 3069 (w), 2931 (m), 2860 (m), 1775 (w), 1712 (ss), 1633 (m), 1598 (w), 1498 (m), 1450 (w), 1376 (s), 748 (m), 694 (m).

(cis,cis,cis)-Isomer (endo-Produkt) (37b)

Smpkt.: 153-155 °C.

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.12.

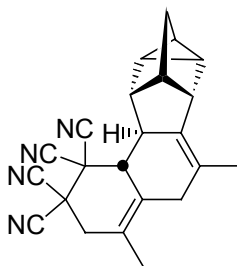
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.39 (m, 2 H), 7.34 (tt, J = 7.4, 1.7 Hz, 1 H), 7.19-7.13 (2 H, m), 3.28 (dd, J = 9.3, 8.5 Hz, 1 H), 3.12 (dd, J = 8.5, 4.3 Hz, 1 H), 2.63-2.46 (m, 4 H), 2.42-2.32 (m, 1 H), 2.30-2.22 (m, 2 H), 1.92-1.31 (m, 8 H), 1.27 (td, J = 4.8, 1.0 Hz, 1 H), 1.07-0.98 (m, 2 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 178.0 (C=O), 177.4 (C=O), 139.4 (C_q), 132.3 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.6 (C_q), 128.5 (CH), 126.6 (2 CH), 45.7 (CH), 44.3 (CH), 43.8 (CH), 43.7 (CH), 43.1 (CH), 42.1 (CH), 37.0 (CH), 32.7 (CH₂), 24.8 (CH₂), 24.2 (CH₂), 22.3 (CH₂), 21.4 (CH₂), 16.8 (CH), 16.3 (CH), 15.9 (CH).

MS (EI) m/z (%) = 91 (17), 115 (12), 141 (16), 175 (19), 197 (100), 343 (5), 371 (81, M⁺).

HRMS (EI): C₂₅H₂₅NO₂: ber.: m/z = 371.1885, gef.: m/z = 371.1852.

IR (neat): 3069 (w), 2930 (s), 2864 (s), 1770 (w), 1706 (ss), 1598 (w), 1498 (s), 1453 (w), 1387 (s), 1185 (s), 762 (m), 751 (m), 692 (m).

Synthese von (trans)-7,8,10-Metheno-4,6-dimethyl-3,5,6b,7,8,9,9a,10,10a,10b-decahydro-pentaleno[2,1-a]naphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril (39)

In Analogie zu AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (100 mg, 0.162 mmol, 8.8 mol%), ZnI₂ (250 mg, 0.783 mmol), Norbornadien (0.20 ml, 171 mg, 1.85 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (1.0 ml, 695 mg, 10.5 mmol, 5.7 eq.) und Bu₄NBH₄ (50 mg, 0.194 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 ml)

in einem druckstabilen Rohr umgesetzt. Nachdem die sehr starke Wärmeentwicklung beendet war (**Vorsicht!**), wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**38**) wurde in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (284 mg, 2.22 mmol, 1.2 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) wurde eine Mischung des *exo*- (**39**) und des *endo*-Produkts (405 mg, 1.15 mmol, 62 %) als weißer Feststoff erhalten (*exo* : *endo* ~ 90 : 10, bestimmt durch GC-MS-Analyse). Eine analytisch reine Probe sowie ein Einkristall von **39**, der sich für die Röntgenbeugung eignete, wurde durch Umkristallisation aus Et₂O erhalten.

Smpkt.: 205-206 °C (Zers.).

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.29.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 3.14 (dd, *J* = 17.8, 1.1 Hz, 1 H), 3.04 (d, *J* = 20.9 Hz, 1 H), 2.89 (d, *J* = 17.8 Hz, 1 H), 2.78-2.73 (m, 2 H), 2.71 (s, 1 H), 2.63 (d, *J* = 20.9 Hz, 1 H), 2.45 (d, *J* = 11.4 Hz, 1 H), 1.94 (s, 1 H), 1.78 (s, 3 H), 1.72 (s, 3 H), 1.69 (d, *J* = 11.1 Hz, 1 H), 1.64 (d, *J* = 11.1 Hz, 1 H), 1.32 (t, *J* = 4.3 Hz, 1 H), 1.16-1.12 (m, 1 H), 1.11-1.07 (m, 1 H).

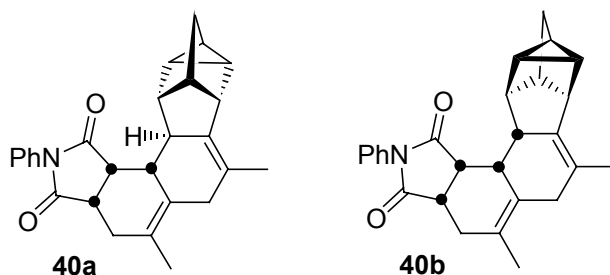
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): 139.6 (C_q), 127.4 (C_q), 120.3 (C_q), 120.2 (C_q), 112.8 (CN), 111.4 (CN), 110.8 (CN), 109.1 (CN), 46.0 (CH), 45.7 (CH), 45.3 (CH), 43.9 (CH), 42.2 (C_q), 40.0 (CH), 39.4 (C_q), 37.2 (CH₂), 34.6 (CH₂), 32.0 (CH₂), 19.0 (CH₃), 18.8 (CH₃), 16.1 (CH), 14.8 (CH), 14.5 (CH).

MS (EI) *m/z* (%) = 91 (37), 128 (27), 158 (34), 224 (48), 272 (12), 337 (12), 352 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₃H₂₀N₄; ber.: *m/z* = 352.1688, gef.: *m/z* = 352.1709.

IR (neat): = 3065 (m), 2972 (s), 2958 (s), 2931 (s), 2897 (s), 2867 (s), 2255 (w), 2629 (m), 1444 (s), 1379 (m), 823 (m), 804 (s), 796 (s).

Synthese von (*cis,cis,trans*)-3a,4,6,7b,8,9,10,10a,11,11a,11b,11c-Dodecahydro-8,9,11-metheno-5,7-dimethy-2-phenyl-1*H*-cyclopenta[1,2]indeno[4,5-*e*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (*exo*-Produkt) (40a**) und (*cis,cis,cis*)-3a,4,6,7b,8,9,10,10a,11,11a,11b,11c-Dodecahydro-8,9,11-metheno-5,7-dimethy-2-phenyl-1*H*-cyclopenta[1,2]indeno[4,5-*e*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (*endo*-Produkt) (**40b**)**



In Analogie zu AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (100 mg, 0.162 mmol, 8.8 mol%), ZnI₂ (250 mg, 0.783 mmol), Norbornadien (0.20 ml, 171 mg, 1.85 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (1.0 ml, 695 mg, 10.5 mmol, 5.7 eq.) und Bu₄NBH₄ (50 mg, 0.194 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) in einem druckstabilen Rohr umgesetzt. Nachdem die sehr starke Wärmeentwicklung beendet war (**Vorsicht!**), wurde die Reaktionsmischung weitere 16 h auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**38**) wurde in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und N-Phenylmaleimid (380 mg, 2.19 mmol, 1.25 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf

Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 16 h lang auf 70 °C erhitzt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingengt. Die Diastereomere **40a** und **40b** wurden durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) getrennt. Es wurden **40a** (277 mg, 0.697 mmol, 38 %) und **40b** (42 mg, 0.106 mmol, 6 %) jeweils als weißer Feststoff erhalten.

(cis,cis,trans)-Isomer (exo-Produkt) (40a)

R_f (Pentan / Et₂O = 3 / 1) = 0.08.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.45 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 7.37 (t, *J* = 7.5 Hz, 1 H), 7.18 (d, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 3.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 1 H), 3.10 (dd, *J* = 8.6, 5.2 Hz, 1 H), 3.05 (t, *J* = 13.1 Hz, 1 H), 2.80 (s, 1 H), 2.77 (s, 1 H), 2.62 (s, 1 H), 2.55 (d, *J* = 14.3 Hz, 1 H), 2.38-2.19 (m, 2 H), 2.11 (dd, *J* = 14.5, 5.8 Hz, 1 H), 1.89 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 1.71 (s, 1 H), 1.63-1.52 (m, 2 H), 1.22 (t, *J* = 4.7 Hz, 1 H), 1.01 (t, *J* = 4.7 Hz, 1 H), 0.95 (t, *J* = 4.7 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 179.3 (C=O), 178.0 (C=O), 141.1 (C_q), 135.6 (C_q), 132.3 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.6 (CH), 126.7 (2 CH), 123.4 (C_q), 123.1 (C_q), 47.2 (CH), 45.2 (CH), 44.5 (CH), 43.9 (CH), 41.9 (CH), 41.5 (CH), 39.5 (CH), 35.2 (CH₂), 32.6 (CH₂), 32.1 (CH₂), 21.4 (CH₃), 19.3 (CH₃), 16.0 (CH), 15.6 (CH), 15.3 (CH).

MS (EI): *m/z* (%) = 91 (13), 145 (8), 175 (49), 223 (26), 382 (18), 397 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₇H₂₇NO₂: ber.: *m/z* = 397.2042, gef.: *m/z* = 397.2032.

IR (neat): 3065 (w), 2928 (m), 2861 (m), 1772 (w), 1708 (ss), 1637 (w), 1598 (w), 1499 (m), 1448 (w), 1385 (s), 1185 (s), 755 (m), 692 (m).

(cis,cis,cis)-Isomer (endo-Produkt) (40b)

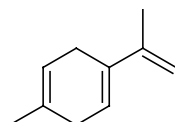
R_f (Pentan / Et₂O = 3/1) = 0.10.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.23 (m, 3 H), 7.19-7.11 (m, 2 H), 3.35-3.18 (m, 2 H), 3.00 (d, *J* = 11.5 Hz, 1 H), 2.79 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H), 2.74-2.62 (m, 2 H), 2.56 (d, *J* = 16.4 Hz, 1 H), 2.26-2.20 (m, 2 H), 2.00-1.68 (m, 8 H), 1.58 (s, 2 H), 1.31-1.14 (m, 2 H), 1.10-1.01 (1 H, m).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 179.2 (C=O), 177.5 (C=O), 142.8 (C_q), 132.5 (C_q), 132.3 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.6 (CH), 126.7 (2 CH), 125.5 (C_q), 121.2 (C_q), 45.9 (CH), 45.1 (CH), 42.3 (CH), 42.2 (CH), 41.6 (CH), 41.5 (CH), 41.1 (CH), 32.2 (CH₂), 32.1 (CH₂), 31.8 (CH₂), 19.6 (CH₃), 19.3 (CH₃), 16.0 (CH), 15.4 (CH), 15.4 (CH).

4.2 Synthese von polycyclischen, polyfunktionalisierten Verbindungen durch Kobalt(I)-katalysierte neutrale Diels-Alder-Reaktionen

Synthese von 1-Isopropenyl-4-methyl-1,4-cyclohexadien (Mentha-1,4,8-trien, **43**)



Nach AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 1.3 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.50 ml, 341 mg, 5.00 mmol), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.50 ml, 348 mg, 5.26 mmol, 1.1 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in CH₂Cl₂ (2.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan) und Entfernen des Lösemittels wurde **43** (645 mg, 4.81

mmol, 96 %) als farbloses Öl in sehr guter Reinheit (> 95 %) erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den in der Literatur¹¹⁹ angegebenen Daten überein.

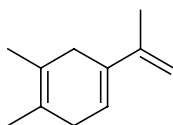
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 5.74-5.69 (m, 1 H), 5.41-5.36 (m, 1 H), 4.95-4.92 (m, 1 H), 4.88 (d, J = 0.3 Hz, 1 H), 2.85-2.77 (m, 2 H), 2.54-2.45 (m, 2 H), 1.85 (s, 3 H), 1.56 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6): δ = 142.6 (C_q), 133.7 (C_q), 129.5 (C_q), 121.8 (CH), 119.1 (CH), 110.2 (CH_2), 31.8 (CH_2), 27.4 (CH_2), 22.5 (CH_3), 20.3 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 65 (14), 91 (98), 105 (39), 119 (100), 134 (89, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$: ber.: m/z = 134.1096, gef.: m/z = 134.1085.

Synthese von 4-Isopropenyl-1,2-dimethyl-1,4-cyclohexadien (**44**)

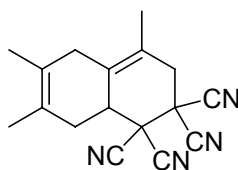


Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (100 mg, 0.162 mmol, 3.7 mol%), ZnI_2 (250 mg, 0.783 mmol), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.50 ml, 363 mg, 4.42 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.50 ml, 348 mg, 5.26 mmol, 1.2 eq.) und Bu_4NBH_4 (50 mg, 0.194 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 45 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan) und Entfernen des Löse-mittels wurde **44** (603 mg, 4.10 mmol, 93 %) als farbloses Öl in sehr guter Reinheit (> 95 %) erhalten. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Produkts konnte nur ein $^1\text{H-NMR}$ und ein $^{13}\text{C-NMR}$ aufgenommen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 5.78 (t, J = 3.7 Hz, 1 H), 5.03 (d, J = 0.6 Hz, 1 H), 4.94 (s, 1 H), 2.79 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 2.67-2.57 (m, 2 H), 1.90 (d, J = 0.6 Hz, 3 H), 1.58 (s, 3 H), 1.55 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): δ = 142.9 (C_q), 134.5 (C_q), 123.5 (C_q), 122.6 (CH), 122.0 (C_q), 110.5 (CH_2), 34.6 (CH_2), 33.7 (CH_2), 20.6 (CH_3), 18.7 (CH_3), 18.2 (CH_3).

Synthese von 4,6,7-Trimethyl-3,5,8,8a-tetrahydronaphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril (**45**)



Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mol, 3.7 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.20 ml, 139 mg, 2.10 mmol, 1.2 eq.) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 45 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**44**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (250 mg, 1.95 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde auf 2.0

ml eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1) wurde **45** (391 mg, 1.42 mmol, 80 %) als weißer Feststoff erhalten.

Smpkt.: 150-152 °C.

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.33.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.25-3.12 (m, 2 H), 3.04-2.87 (m, 2 H), 2.72 (d, *J* = 20.9 Hz, 1 H), 2.46 (s, 1 H), 2.43 (s, 1 H), 1.78 (s, 3 H), 1.76 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H).

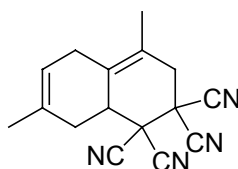
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 126.4 (C_q), 124.5 (C_q), 122.7 (C_q), 120.2 (C_q), 111.4 (CN), 111.4 (CN), 110.8 (CN), 109.6 (CN), 44.0 (C_q), 41.1 (CH), 38.2 (C_q), 37.6 (CH₂), 34.4 (CH₂), 33.7 (CH₂), 19.1 (CH₃), 18.7 (CH₃), 18.5 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 133 (100), 148 (34), 196 (21), 234 (27), 261 (84), 276 (98, M⁺).

HRMS (EI): C₁₇H₁₆N₄; ber.: *m/z* = 276.1375, gef.: *m/z* = 276.1385.

IR (neat): 2987 (m), 2924 (s), 2860 (m), 2255 (w), 1628 (m), 1442 (s), 1384 (m), 1146 (s).

Synthese von 4,7-Dimethyl-3,5,8,8a-tetrahydronaphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril (**46**)



Nach AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mol, 3.2 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.20 ml, 139 mg, 2.10 mmol, 1.1 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**43**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in 10 ml Mesitylen gelöst und Tetracyanoethylen (270 mg, 2.11 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Gradient: Pentan → Pentan / Et₂O = 5 / 1) wurde **46** (456 mg, 1.74 mmol, 87 %) als blassrosa Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.51-5.46 (m, 1 H), 3.29-3.15 (m, 2 H), 3.04 (d, *J* = 22.3 Hz, 1 H), 2.94 (dd, *J* = 17.7, 0.7 Hz, 1 H), 2.80 (dd, *J* = 22.2, 1.7 Hz, 1 H), 2.54-2.33 (m, 2 H), 1.81 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H).

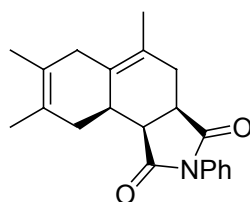
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 130.5 (C_q), 125.3 (C_q), 121.2 (C_q), 119.3 (CH), 111.4 (2 CN), 110.7 (CN), 109.7 (CN), 44.2 (C_q), 40.9 (CH), 38.3 (C_q), 37.7 (CH₂), 32.1 (CH₂), 28.4 (CH₂), 23.2 (CH₃), 18.8 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 119 (100), 134 (21), 182 (26), 220 (51), 247 (33), 262 (67, M⁺).

HRMS (EI): C₁₆H₁₄N₄; ber.: *m/z* = 262.1218, gef.: *m/z* = 262.1205.

IR (neat): 3050 (w), 2982 (m), 2931 (s), 2916 (s), 2885 (s), 2841 (m), 2256 (w), 1692 (w), 1630 (w), 1446 (s), 1414 (m), 1381 (m), 788 (s).

Synthese von (*cis,cis*)-5,7,8-Trimethyl-2-phenyl-3a,4,6,9,9a,9b-hexahydro-1*H*-benzo[*e*]-isoindol-1,3(2*H*)-dion (47)



Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 3.7 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.20 ml, 139 mg, 2.10 mmol, 1.2 eq.) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 45 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (44) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und N-Phenylmaleimid (330 mg, 1.91 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 16 h lang auf 70 °C erhitzt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingengt. Nach säulen-chromatographischer Reinigung (Gradient: Pentan / Et_2O = 5 / 1 → 1 / 1) wurde 47 (397 mg, 1.24 mmol, 70 %) als weißer Feststoff erhalten.

Smpkt.: 103-105 °C.

R_f (Pentan / Et_2O = 1 / 1) = 0.49.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): 7.43 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.35 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.13 (d, J = 7.6 Hz, 2 H), 3.22 (td, J = 7.6, 1.9 Hz, 1 H), 3.16 (t, J = 7.6 Hz, 1 H), 2.77-2.63 (m, 4 H), 2.59-2.53 (m, 1 H), 2.32-2.23 (m, 2 H), 1.75 (s, 3 H), 1.73 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H).

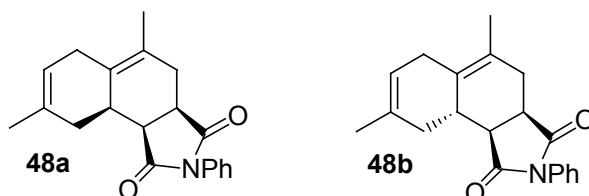
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl_3): 178.9 (C=O), 177.7 (C=O), 132.3 (C_q), 131.4 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.5 (CH), 127.4 (C_q), 126.5 (2 CH), 125.3 (C_q), 125.0 (C_q), 44.0 (CH), 40.9 (CH), 36.5 (CH), 33.9 (CH_2), 33.0 (CH_2), 30.7 (CH_2), 19.3 (CH_3), 19.3 (CH_3), 19.1 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 147 (27), 175 (100), 292 (5), 306 (7), 321 (54, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2$: ber.: m/z = 321.1729, gef.: m/z = 321.1755.

IR (neat): 3063 (m), 3048 (m), 2982 (s), 2941 (s), 2915 (s), 2856 (s), 1767 (s), 1709 (ss), 1596 (s), 1498 (s), 1439 (s), 1387 (ss), 1190 (ss), 758 (s), 694 (s).

Synthese von (*cis,cis*)-5,8-Dimethyl-2-phenyl-3a,4,6,9,9a,9b-hexahydro-1*H*-benzo[*e*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (*endo*-Produkt) (48a) und (*cis,trans*)-5,8-Dimethyl-2-phenyl-3a,4,6,9,9a,9b-hexahydro-1*H*-benzo[*e*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (*exo*-Produkt) (48b)



Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 2.1 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.50 ml, 341 mg, 5.00 mmol, 1.6 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.30 ml, 209

mg, 3.15 mmol, 1.0 eq.) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**43**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und N-Phenylmaleimid (610 mg, 3.52 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 16 h lang auf 70 °C erhitzt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingengt. Die beiden Diastereomere **48a** und **48b** wurden durch Säulenchromatographie (Gradient: Pentan / Et_2O = 5 / 1 → Pentan / Et_2O = 1 / 1) getrennt. Es wurden **48a** (794 mg, 2.58 mmol, 82 %) und **48b** (77 mg, 0.252 mmol, 8 %) jeweils als weißer Feststoff erhalten.

(cis,cis)-Isomer (endo-Produkt) (48a)

Smpkt.: 100-103 °C.

R_f (Pentan / Et_2O = 5 / 1) = 0.04.

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.36-7.28 (m, 2 H), 7.17-7.05 (m, 2 H), 6.97 (tt, J = 7.4, 1.5 Hz, 1 H), 5.45-5.39 (m, 1 H), 2.88 (q, J = 9.3 Hz, 1 H), 2.62-2.39 (m, 5 H), 2.15-2.04 (m, 2 H), 1.83-1.71 (m, 1 H), 1.77 (s, 3 H), 1.54 (s, 3 H).

¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 178.0 (C=O), 177.0 (C=O), 136.1 (C_q), 133.2 (C_q), 130.5 (C_q), 129.0 (2 CH), 128.1 (CH), 126.7 (2 CH), 125.6 (C_q), 119.7 (CH), 44.2 (CH), 40.8 (CH), 36.1 (CH), 31.4 (CH_2), 31.0 (CH_2), 27.3 (CH_2), 23.6 (CH_3), 19.1 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 133 (17), 175 (100), 292 (8), 307 (67, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_2$: ber.: m/z = 307.1572, gef.: m/z = 307.1575.

IR (neat): 3044 (w), 2967 (m), 2952 (m), 2923 (s), 2852 (m), 1770 (m), 1702 (ss), 1596 (m), 1498 (s), 1436 (m), 1397 (s), 1213 (s), 1197 (s), 788 (m), 760 (s), 708 (s), 694 (s).

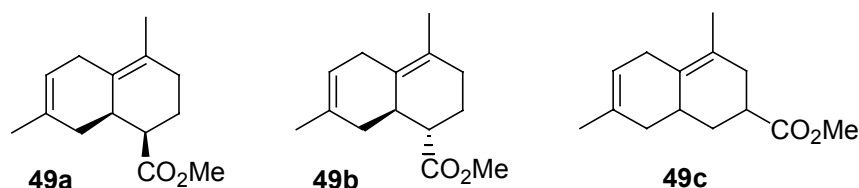
(cis,trans)-Isomer (exo-Produkt) (48b)

R_f (Pentan / Et_2O = 1 / 1) = 0.36.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.42 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.34 (t, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 7.3 Hz, 2 H), 5.68-5.62 (m, 1 H), 3.26-3.21 (m, 2 H), 2.94 (s, 1 H), 2.69 (dd, J = 14.7, 1.5 Hz, 1 H), 2.47-2.32 (m, 2 H), 2.18-1.99 (m, 1 H), 1.96-1.91 (m, 2 H), 1.80 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 179.1 (C=O), 176.7 (C=O), 136.5 (C_q), 132.3 (C_q), 130.6 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.5 (CH), 126.9 (C_q), 126.6 (2 CH), 120.4 (CH), 44.9 (CH), 41.3 (CH), 37.6 (CH), 31.6 (CH_2), 28.8 (CH_2), 24.8 (CH_2), 24.1 (CH_3), 19.2 (CH_3).

Synthese von (cis)-4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-1-naphthalincarbonsäuremethylester (endo-Isomer) (49a), (trans)-4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-1-naphthalincarbonsäuremethylester (exo-Isomer) (49b) und 4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-2-naphthalincarbonsäuremethylester (Regioisomer) (49c)



Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 1.3 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.50 ml, 341 mg, 5.00 mmol), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.50 ml, 348 mg, 5.26 mmol, 1.1 eq.) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**43**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem CH_2Cl_2 (3.0 ml) gelöst und ZnI_2 (1.50 g, 4.70 mmol), Hydrochinon (20 mg) sowie Acrylsäure-methylester (1.00 ml, 956 mg, 11.1 mmol, 2.2 eq.) zugegeben. Es wurde 20 h auf 40 °C erhitzt, wobei vollständiger Umsatz von **43** beobachtet wurde (GC-Kontrolle). Anschließend wurde Wasser zu der Reaktionsmischung gegeben, die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) gereinigt. Es wurde eine nicht trennbare Mischung bestehend aus dem *endo*- (**49a**), dem *exo*- (**49b**) und dem Regioisomer (**49c**) (582 mg, 2.64 mmol, 53 %) als farbloses Öl erhalten (**49a** : **49b** : **49c** = 91 : 5 : 4, bestimmt durch GC-Analyse).

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.33.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): Signale von **49a**: δ = 5.37-5.30 (m, 1 H), 3.69 (s, 3 H), 2.98-2.85 (m, 1 H), 2.72 (td, J = 6.1, 3.1 Hz, 1 H), 2.69-2.50 (m, 2 H), 2.10-1.90 (m, 3 H), 1.87-1.65 (m, 3 H), 1.62 (s, 6 H). Zusätzliches Signal bei δ = 3.67 (s, 3 H) von **49b** oder **49c** (die übrigen Signale der Nebenisomere **49b** und **49c** sind nicht aufgelöst).

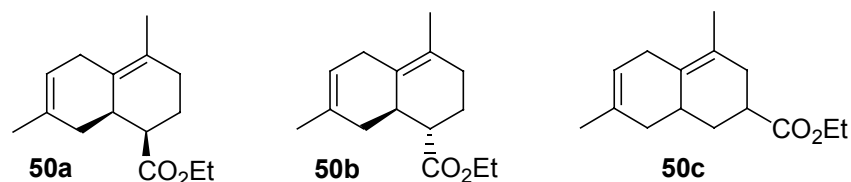
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 175.5 (CO_2Me), 133.8 (C_q), 128.6 (C_q), 124.5 (C_q), 120.8 (CH), 51.5 (OCH_3), 43.5 (CH), 36.2 (CH), 34.5 (CH_2), 31.8 (CH_2), 30.4 (CH_2), 23.5 (CH_3), 20.5 (CH_2), 19.0 (CH_3) (Signale von **49a**, die Signale der Nebenisomere **49b** und **49c** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 119 (100), 132 (14), 145 (22), 161 (10), 188 (25), 220 (15, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$: ber.: m/z = 220.1463, gef.: m/z = 220.1456.

IR (neat): 2979 (s), 2932 (s), 2834 (m), 1737 (ss), 1644 (w), 1436 (s), 1379 (s), 1194 (s), 1163 (s), 1017 (m).

Synthese von (*cis*)-4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-1-naphthalincarbonsäureethylester (*endo*-Isomer) (50a**), (*trans*)-4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-1-naphthalincarbonsäureethylester (*exo*-Isomer) (**50b**) und 4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-2-naphthalincarbonsäureethylester (Regioisomer) (**50c**)**



Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 1.3 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.50 ml, 341 mg, 5.00 mmol), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.50 ml, 348 mg, 5.26 mmol, 1.1 eq.) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde zu der Reaktionsmischung ohne Isolierung des Zwischenprodukts (**43**) ZnI_2 (1.50 g, 4.70 mmol) und Acrylsäureethylester (1.00 ml, 924 mg, 9.23 mmol, 1.8 eq.) zugegeben. Es wurde 70 h lang auf 40 °C erhitzt, wobei vollständiger Umsatz von **43** beobachtet wurde (GC-

Kontrolle). Nach Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1) und Entfernen des Löse-mittel im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et₂O = 50 / 1) gereinigt. Es wurde eine nicht trennbare Mischung bestehend aus dem *endo*- (**50a**), dem *exo*- (**50b**) und dem Regioisomer (**50c**) (805 mg, 3.44 mmol, 69 %) als farbloses Öl erhalten (**50a** : **50b** : **50c** = 77 : 16 : 7, bestimmt durch GC-Analyse).

R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.14.

¹H-NMR (600 MHz, C₆D₆): δ = 5.32-5.29 (m, 1 H), 4.02 (q, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 2.85 (d, *J* = 18.2 Hz, 1 H), 2.81-2.75 (m, 1 H), 2.63-2.58 (m, 1 H), 2.52 (d, *J* = 18.2 Hz, 1 H), 2.17 (t, *J* = 13.7 Hz, 1 H), 1.92 (dd, *J* = 16.1, 4.4 Hz, 1 H), 1.88-1.75 (m, 4 H), 1.58 (s, 3 H), 1.47 (s, 3 H), 1.00 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H) (Signale von **50a**, die Signale der Nebenisiomere **50b** und **50c** sind nicht aufgelöst).

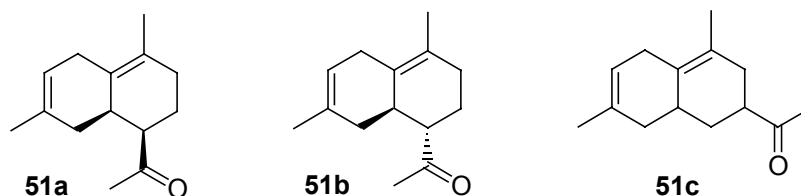
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 175.1 (CO₂Et), 133.9 (C_q), 128.6 (C_q), 124.5 (C_q), 120.8 (CH), 60.2 (OCH₂), 43.5 (CH), 36.2 (CH), 34.5 (CH₂), 31.8 (CH₂), 30.5 (CH₂), 23.5 (CH₃), 20.5 (CH₂), 19.0 (CH₃), 14.5 (CH₃) (Signale von **50a**, die Signale der Nebenisiomere **50b** und **50c** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): *m/z* (%) = 119 (100), 132 (16), 145 (27), 161 (18), 188 (39), 234 (6, M⁺).

HRMS (EI): C₁₅H₂₂O₂: ber.: *m/z* = 234.1620, gef.: *m/z* = 234.1615.

IR (neat): 3034 (m), 2979 (s), 2932 (s), 2905 (s), 1732 (ss), 1645 (m), 1446 (s), 1379 (s), 1305 (s), 1236 (s), 1160 (s), 1206 (s), 1035 (s), 813 (m).

Synthese von (*cis*)-1-(4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalin-1-yl)-ethanon (*endo*-Isomer) (51a**), (*trans*)-1-(4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalin-1-yl)-ethanon (*exo*-Isomer) (**51b**) und 1-(4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalin-2-yl)-ethanon (Regioisomer) (**51c**)**



Nach AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 2.2 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.30 ml, 204 mg, 3.00 mmol, 1.0 eq.), 3-Methylbut-3-en-1-in (0.30 ml, 209 mg, 3.15 mmol, 1.1 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in CH₂Cl₂ (2.0 ml) 15 min lang in einem druckstabilen Rohr umgesetzt (**Vorsicht! sehr exotherme Reaktion**). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**43**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem CH₂Cl₂ (3.0 ml) gelöst und ZnI₂ (600 mg, 1.88 mmol) sowie Methylvinylketon (1.00 ml, 842 mg, 12.0 mmol, 4.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 70 h lang auf 40 °C erhitzt, wobei vollständiger Umsatz von **43** beobachtet wurde (GC-Kontrolle) und anschließend säulenchromatographisch (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) gereinigt. Es wurde eine nicht trennbare Mischung bestehend aus dem *endo*- (**51a**), dem *exo*- (**51b**) und dem Regioisomer (**51c**) (190 mg, 0.930 mmol, 31 %) als farbloses Öl erhalten (**51a** : **51b** : **51c** = 91 : 5 : 4, bestimmt durch GC-Analyse).

R_f (Pentan / Et₂O = 10 / 1) = 0.72.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale von **51a**: δ = 5.40-5.32 (m, 1 H), 3.00-2.87 (m, 1 H), 2.81-2.55 (m, 3 H), 2.17 (s, 3 H), 2.08-1.87 (m, 3 H), 1.70-1.52 (m, 3 H), 1.61 (s, 3 H), 1.59

(s, 3 H). Zusätzliches Signal bei $\delta = 2.15$ (s, 3 H) von **51b** oder **51c** (die übrigen Signale der Nebenisomere **51b** und **51c** sind nicht aufgelöst).

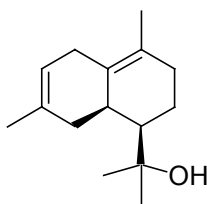
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.5$ (C=O), 133.8 (C_q), 128.5 (C_q), 125.0 (C_q), 120.9 (CH), 51.5 (CH), 36.2 (CH), 34.3 (CH_2), 31.8 (CH_2), 30.5 (CH_2), 29.0 (C(O)CH₃), 23.7 (CH₃), 19.6 (CH_2), 19.0 (CH₃) (Signale von **51a**, die Signale der Nebenisomere **51b** und **51c** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 119 (100), 133 (23), 146 (12), 161 (13), 204 (15, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$: ber.: $m/z = 204.1514$, gef.: $m/z = 204.1528$.

IR (neat): 2930 (s), 2892 (s), 2832 (s), 1709 (ss), 1436 (s), 1380 (s), 1354 (s), 784 (m).

Synthese von 2-(4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalin-1-yl)-propan-2-ol (**53**)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von MeMgCl (2.7 M in THF, 0.50 ml, 1.35 mmol, 3.2 eq.) in trockenem Et_2O (10 ml) bei 0 °C eine Lösung von 4,7-Dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydro-1-naphthalincarbonsäureethylester (Isomerenmischung aus **50a**, **50b** und **50c**, 100 mg, 0.427 mmol, 1.0 eq.) in trockenem Et_2O (1.0 ml) zugetropft. Es wurde 15 min bei 0 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde zum Reaktionsansatz Wasser und anschließend so viel gesättigte NH_4Cl -Lösung gegeben, bis sich der gebildete Niederschlag löste. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit wässriger NaHCO_3 -Lösung sowie gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Eluent: Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 10 / 1$) gereinigt. Es wurde **53** (45 mg, 0.204 mmol, 48 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 5 / 1$) = 0.19.

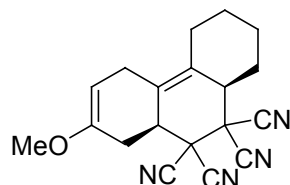
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.38$ -5.32 (m, 1 H), 2.96-2.84 (m, 1 H), 2.62-2.42 (m, 2 H), 2.16-1.97 (m, 4 H), 1.76-1.59 (m, 2 H), 1.66 (s, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 1.53-1.35 (m, 1 H), 1.27 (s, 3 H), 1.26 (s, 3 H), 1.24 (s, 1 H).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 134.6$ (C_q), 130.6 (C_q), 124.1 (C_q), 120.8 (CH), 73.0 (OC_q), 48.3 (CH), 36.8 (CH), 35.2 (CH_2), 33.9 (CH_2), 30.8 (CH_2), 29.4 (CH₃), 27.9 (CH₃), 23.8 (CH₃), 19.8 (CH_2), 18.9 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 119 (72), 132 (100), 145 (44), 159 (54), 187 (13), 202 (47, $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$), (M^+ nicht detektiert).

HRMS (EI): $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$: ber.: $m/z = 202.1721$, gef.: $m/z = 202.1728$ ($[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$).

Synthese von 7-Methoxy-1,2,3,4,5,8,8a,10a-octahydro-9,9,10,10-phenanthrentetracarbo-nitril (**55a**)



Nach AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 5.5 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), 2-Methoxy-1,3-butadien (100 mg, 1.17 mmol, 1.0 eq.), 1-Ethynylcyclohexen (0.15 ml, 135 mg, 1.28 mmol, 1.1 eq.) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 1 h lang umgesetzt (exotherme Reaktion). Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**54a**) wurde in einem Schlenkcolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (170 mg, 1.33 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingengt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Gra-dient: Pentan / Et_2O = 5 / 1 \rightarrow 2 / 1) über wenig Kieselgel gereinigt. Es wurde **55a** (175 mg, 0.550 mmol, 47 %) als blassgelber Feststoff erhalten.

Smpkt.: 118-120 °C.

R_f (Pentan / Et_2O = 2 / 1) = 0.34.

¹H-NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 4.07-4.01 (m, 1 H), 3.09 (s, 3 H), 2.89-2.77 (m, 1 H), 2.64-2.54 (m, 1 H), 2.52-2.37 (m, 3 H), 2.23-2.06 (m, 1 H), 1.83-1.73 (m, 1 H), 1.49-0.94 (m, 5 H), 0.79-0.63 (m, 2 H).

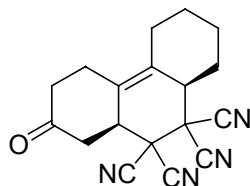
¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 152.3 (C-OMe), 127.4 (C_q), 123.0 (C_q), 112.6 (CN), 112.2 (CN), 111.1 (CN), 110.9 (CN), 90.9 (CH), 54.1 (OCH₃), 43.4 (C_q), 43.1 (CH), 42.3 (C_q), 40.3 (CH), 31.8 (CH_2), 30.7 (CH_2), 28.8 (CH_2), 27.1 (CH_2), 25.1 (CH_2), 24.8 (CH_2).

MS (EI): m/z (%) = 91 (37), 190 (97), 291 (31), 303 (5), 318 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$: ber.: m/z = 318.1481, gef.: m/z = 318.1475.

IR (neat): 2942 (s), 2864 (m), 2253 (w), 1677 (s), 1451 (m), 1378 (m), 1220 (s), 1173 (s).

Synthese von 2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-decahydro-9,9,10,10-phenanthrentetracarbo-nitril (**56**) durch Hydrolyse des Methylenolethers **55a**



In einem 50 ml Rundkolben wurde der Methylenolether **55a** (143 mg, 0.449 mmol, 1.0 eq.) in THF (5.0 ml) gelöst und HCl (2.0 M, 5.0 ml, 10.0 mmol, 22.3 eq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz mit Wasser verdünnt, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase solange mit Wasser gewaschen, bis die wässrige Phase neutral war. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt

säulenchromatographisch (Eluent: Pentan / Et₂O = 1 / 1) gereinigt. Es wurde **56** (62 mg, 0.204 mmol, 45 %) als weißer Feststoff erhalten. Ein Einkristall, der sich für die Röntgenbeugung eignete, wurde durch Umkristallisation aus CDCl₃ im NMR-Rohr erhalten.

Smpkt.: 205-208 °C (Zers.).

R_f (Pentan / Et₂O = 1 / 1) = 0.18.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 3.47 (d, *J* = 13.1 Hz, 1 H), 3.02-2.92 (m, 2 H), 2.87 (d, *J* = 14.1 Hz, 1 H), 2.84-2.74 (m, 2 H), 2.72-2.65 (m, 1 H), 2.58 (t, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 2.40-2.36 (m, 1 H), 2.11-1.95 (m, 3 H), 1.89 (t, *J* = 13.8 Hz, 1 H), 1.63-1.53 (m, 1 H), 1.43-1.32 (m, 1 H).

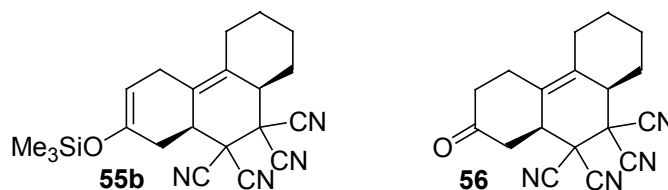
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 204.3 (C=O), 131.2 (C_q), 121.5 (C_q), 111.6 (CN), 111.0 (CN), 110.1 (CN), 109.7 (CN), 44.7 (CH), 43.1 (C_q), 41.8 (C_q), 41.7 (CH₂), 39.9 (CH), 31.4 (CH₂), 30.1 (CH₂), 26.2 (CH₂), 26.0 (CH₂), 25.1 (CH₂).

MS (EI): *m/z* (%) = 65 (7), 105 (17), 176 (100), 195 (7), 304 (47, M⁺).

HRMS (EI): C₁₈H₁₆N₄O: ber.: *m/z* = 304.1324, gef.: *m/z* = 304.1312.

IR (neat): 2939 (s), 2865 (m), 2254 (w), 1728 (ss), 1634 (m), 1447 (m).

Synthese von 7-Trimethylsilyloxy-1,2,3,4,5,8,8a,10a-octahydro-9,9,10,10-phenanthren-tetracarbonitril (55b**) und 2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-decahydro-9,9,10,10-phenanthrentetracarbonitril (**56**) durch Hydrolyse des Trimethylsilylenolethers **55b****



Nach AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 3.8 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), 2-Trimethylsilyloxy-1,3-butadien (250 mg, 1.76 mmol, 1.0 eq.), 1-Ethynylcyclohexen (0.20 ml, 181 mg, 1.70 mmol, 1.0 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 1 h lang umgesetzt (exotherme Reaktion). Anschließend wurde der Reaktionsansatz abweichend von AAV 1 über Kieselgur filtriert, mit Et₂O gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**54b**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (5.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (365 mg, 2.85 mmol) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wurde auf 2.0 ml eingengt. Nach der Säulenchromatographie des Rohprodukts (Eluent: Pentan / Et₂O = 1 / 1) wurde direkt das Keton **56** (252 mg, 0.828 mmol, 49 %) als weißer Feststoff erhalten. Die analytischen Daten von **56** sind oben angegeben. Der Trimethylsilylenolether **55b** konnte durch schnelle Flash-Chromatographie des Rohprodukts (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) über wenig Kieselgel erhalten werden. In einem zweiten Versuch mit identischen Einwaagen wurde so der Trimethylsilylether **55b** (119 mg, 0.316 mmol, 19 %) isoliert.

Trimethylsilylenolether **55b**

R_f (Pentan / Et₂O = 3 / 1) = 0.41.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.61-4.58 (m, 1 H), 3.02-2.90 (m, 1 H), 2.66-2.40 (m, 3 H), 2.20-2.03 (m, 2 H), 1.90-1.72 (m, 1 H), 1.44-0.96 (m, 5 H), 0.76-0.50 (m, 2 H), 0.11 (s, 9 H).

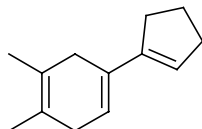
^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 147.5 (C-OTMS), 127.4 (C_q), 122.7 (C_q), 112.6 (C_q), 112.1 (C_q), 111.2 (C_q), 110.9 (C_q), 101.0 (CH), 43.4 (C_q), 42.9 (CH), 42.3 (C_q), 40.5 (CH), 33.9 (CH_2), 30.6 (CH_2), 28.7 (CH_2), 27.4 (CH_2), 24.8 (CH_2), 24.6 (CH_2), 0.2 (3 CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 129 (12), 233 (21), 248 (100), 334 (5), 349 (8), 361 (12), 376 (57, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{OSi}$: ber.: m/z = 376.1719, gef.: m/z = 376.1711.

IR (neat): 2944 (s), 2867 (m), 1676 (s), 1634 (w), 1446 (w), 1376 (w), 1347 (m), 1253 (s), 1211 (s), 888 (s), 844 (s).

Synthese von 1-(1-Cyclopenten-1-yl)-3,4-dimethyl-1,4-cyclohexadien (**57a**)



In Analogie zu AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 7.1 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.15 ml, 109 mg, 1.33 mmol, 2.9 eq.), 1-Ethynylcyclopentanol (50 mg, 0.454 mmol, 1.0 eq.) und Bu_4NBH_4 (10 mg, 0.0389 mmol) in CH_2Cl_2 (3.0 ml) unter Zusatz von Molsieb (500 mg) 70 h lang bei 40 °C umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan) gereinigt. Es wurde **57a** (15 mg, 0.0861 mmol, 19 %) als farbloses Öl erhalten. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Produkts konnte kein HRMS-Spektrum aufgenommen werden.

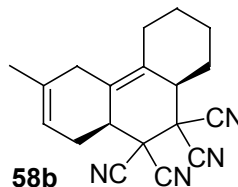
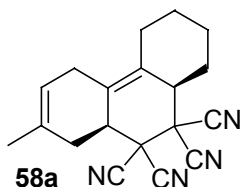
R_f (Pentan) = 0.78.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 5.65-5.62 (m, 1 H), 5.58-5.54 (m, 1 H), 2.80 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 2.63-2.59 (m, 2 H), 2.45 (tq, J = 7.7, 1.9 Hz, 2 H), 2.38-2.32 (m, 2 H), 1.83-1.74 (m, 2 H), 1.57 (s, 3 H), 1.53 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 143.9 (C_q), 131.2 (C_q), 124.1 (CH), 123.1 (C_q), 122.3 (C_q), 121.8 (CH), 34.2 (CH_2), 34.1 (CH_2), 33.3 (CH_2), 32.2 (CH_2), 23.3 (CH_2), 18.6 (CH_3), 18.1 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 67 (24), 91 (36), 105 (99), 145 (32), 159 (81), 174 (100, M^+).

7-Methyl-1,2,3,4,5,8,8a,10a-octahydro-9,9,10,10-phenanthrentetracarbonitril (**58a**) und 6-Methyl-1,2,3,4,5,8,8a,10a-octahydro-9,9,10,10-phenanthrentetracarbonitril (**58b**, Regioisomer von **58a**)



In Analogie zu AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 8.1 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.30 ml, 204 mg, 3.00 mmol, 3.7 eq.), 1-Ethynylcyclohexanol (100 mg, 0.805 mmol) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) unter Zusatz von trockenem CaCl_2 (1.00 g, 9.59 mmol, 11.9 eq.) 4 h lang umgesetzt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**57**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem

Benzol (2.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (130 mg, 1.01 mmol, 1.3 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend säulenchromatographisch (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1) gereinigt. Es wurde eine Mischung der Regioisomere **58a** und **58b** (56 mg, 0.185 mmol, 23 %) als weißer Feststoff erhalten (**58a** : **58b** = 91 : 9, bestimmt durch ¹H-NMR). Eine analysenreine Probe des Hauptisomers **58a** wurde durch Umkristallisation aus Et₂O erhalten.

Smpkt.: 145-148 °C.

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.33.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.48-5.43 (m, 1 H), 3.25-3.08 (m, 2 H), 3.00-2.90 (m, 1 H), 2.88-2.67 (m, 3 H), 2.48 (dd, *J* = 15.3, 5.2 Hz, 1 H), 2.39-2.30 (m, 1 H), 2.08-2.01 (m, 1 H), 1.93-1.73 (m, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 1.56 (qt *J* = 12.9, 3.4 Hz, 1 H), 1.34 (qt, *J* = 12.9, 3.7 Hz, 1 H).

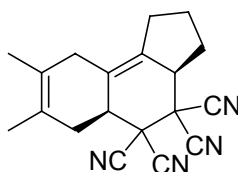
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 131.8 (C_q), 127.5 (C_q), 123.1 (C_q), 119.6 (CH), 112.1 (CN), 111.8 (CN), 110.5 (2 CN), 43.5 (CH), 43.0 (C_q), 42.3 (C_q), 41.3 (CH), 33.8 (CH₂), 30.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.2 (CH₂), 25.4 (CH₂), 25.4 (CH₂), 23.2 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 105 (55), 174 (100), 195 (11), 302 (49, M⁺).

HRMS (EI): C₁₉H₁₈N₄; ber.: *m/z* = 302.1531, gef.: 302.1505.

IR (neat): 2940 (s), 2863 (s), 2253 (w), 1629 (m), 1449 (s), 1381 (w), 840 (m), 793 (m).

7,8-Dimethyl-2,3,3a,5a,6,9-hexahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]naphthalin-4,4,5,5-tetracarbonitril (**59**)



In Analogie zu AAV 1 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 7.1 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.30 ml, 219 mg, 2.65 mmol, 2.9 eq.), 1-Ethynylcyclopentanol (100 mg, 0.908 mmol, 1.0 eq.) und Bu₄NBH₄ (20 mg, 0.0777 mmol) in CH₂Cl₂ (2.0 ml) unter Zusatz von trockenem CaCl₂ (1.00 g, 9.59 mmol, 10.6 eq.) 4 h lang umgesetzt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**57a**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (2.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (130 mg, 1.01 mmol, 1.3 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Pentan / Et₂O = 5 / 1). Es wurde **59** (48 mg, 0.159 mmol, 17 %) als weißer Feststoff erhalten.

Smpkt.: 138-140 °C (Zers.).

R_f (Pentan / Et₂O = 5 / 1) = 0.36.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.30-3.20 (m, 1 H), 3.15 (br.s, 1 H), 2.82-2.62 (m, 3 H), 2.50-2.34 (m, 4 H), 2.17-2.02 (m, 1 H), 1.84-1.70 (m, 2 H), 1.68 (s, 3 H), 1.65 (s, 3 H).

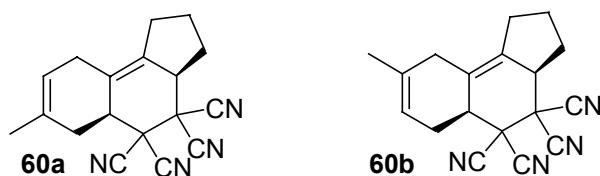
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 130.1 (C_q), 125.1 (C_q), 124.7 (C_q), 124.0 (C_q), 111.9 (CN), 111.8 (CN), 110.5 (CN), 110.1 (CN), 45.5 (CH), 43.1 (C_q), 42.3 (CH), 41.1 (C_q), 36.6 (CH₂), 36.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 29.0 (CH₂), 23.1 (CH₂), 19.1 (CH₃), 18.4 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 105 (16), 159 (61), 174 (100), 260 (5), 272 (5), 287 (8), 302 (41, M⁺).

HRMS (EI): $C_{19}H_{18}N_4$: ber.: $m/z = 302.1531$, gef.: $m/z = 302.1563$.

IR (neat): 2961 (s), 2914 (s), 2855 (s), 2253 (w), 1654 (w), 1448 (s), 1420 (m), 1834 (m), 1193 (m), 1124 (m).

7-Methyl-2,3,3a,5a,6,9-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-4,4,5,5-tetracarbonitril (60a) und 8-Methyl-2,3,3a,5a,6,9-hexahydro-1H-cyclopenta[a]naphthalin-4,4,5,5-tetracarbonitril (60b, Regioisomer von 60a)



In Analogie zu AAV 1 wurden $CoBr_2(dppe)$ (40 mg, 0.0648 mmol, 7.1 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Isopren (0.30 ml, 204 mg, 3.00 mmol, 3.3 eq.), 1-Ethynylcyclopentanol (100 mg, 0.908 mmol) und Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) unter Zusatz von Molsieb (1.00 g) 4 h lang umgesetzt. Anschließend wurde über Kieselgel filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das nicht gereinigte Zwischenprodukt (**57**) wurde in einem Schlenkkolben unter einer Stickstoffatmosphäre in trockenem Benzol (2.0 ml) gelöst und Tetracyanoethylen (80 mg, 0.625 mmol, 0.69 eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Eluent: Pentan / $Et_2O = 5 / 1$). Es wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **60a** und **60b** (80 mg, 0.277 mmol, 31 %) als weißer Feststoff erhalten (**60a** : **60b** = 86 : 14, bestimmt durch GC-Analyse).

Smpkt.: 160-162 °C (Zers.).

R_f (Pentan / $Et_2O = 5 / 1$) = 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 5.46$ -5.40 (m, 1 H), 3.33-3.12 (m, 2 H), 2.98-2.66 (m, 3 H), 2.51-2.38 (m, 4 H), 2.16-2.03 (m, 1 H), 1.87-1.67 (m, 2 H), 1.74 (s, 3 H) (Signale von **60a**, die Signale des Nebenisomers **60b** sind nicht aufgelöst).

¹³C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): Signale von **60a**: $\delta = 131.9$ (C_q), 130.9 (C_q), 124.1 (C_q), 119.4 (CH), 111.9 (CN), 111.7 (CN), 110.5 (CN), 110.1 (CN), 45.6 (CH), 43.3 (C_q), 41.9 (CH), 41.0 (C_q), 34.8 (CH_2), 30.6 (CH_2), 30.5 (CH_2), 29.1 (CH_2), 23.3 (CH_3), 23.1 (CH_2). Zusätzliche Signale von **60b**: $\delta = 133.1$ (C_q), 130.9 (C_q), 118.6 (CH), 43.3 (C_q), 41.1 (C_q), 35.3 (CH_2), 30.3 (CH_2), 29.8 (CH_2), 22.7 (CH_3) (die restlichen Signale von **60b** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 105 (38), 160 (100), 246 (11), 288 (52, M^+).

HRMS (EI): $C_{18}H_{16}N_4$: ber.: $m/z = 288.1375$, gef.: $m/z = 288.1396$.

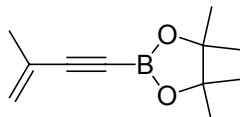
IR (neat): 2970 (s), 2933 (s), 2875 (s), 2253 (w), 1636 (m), 1450 (s), 1380 (m), 788 (m).

5 Vierkomponenten Domino-Reaktionen mit Bor-funktionalisierten 1,3-Eninen

5.1 Synthese der Alkynyl-Boronester

Die Synthese der Alkynyl-Boronester erfolgte in Analogie zu einer Vorschrift von Brown.¹²⁰

Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)[1,3,2]dioxaborolan (62a)



In einem 500 ml Dreihalskoben mit KPG-Rührer wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von 3-Methylbut-3-en-1-in (3.56 g, 53.9 mmol, 1.4 eq.) in trockenem Et₂O (200 ml) bei -78 °C über einen Zeitraum von 30 min *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 37.0 ml, 59.2 mmol, 1.6 eq.) zugetropft. Nach 30 min bei -78 °C wurde unter starkem mechanischen Rühren 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan (7.00 g, 37.6 mmol, 1.0 eq.) in einem Schuss zugegeben. Nach 1 h bei -78 °C wurde die entstandene Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und noch einmal 2 h gerührt. Anschließend wurde auf -30 °C gekühlt und HCl in Et₂O (2.54 M, 21.4 ml, 54.4 mmol, 1.4 eq.) zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei -30 °C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und noch einmal 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung im Vakuum auf 50 ml eingeeengt, der ausgefallene weiße Feststoff unter Stickstoff filtriert und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das resultierende gelbe Öl wurde fraktionierend mit einer 20 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Es wurde **62a** (5.70 g, 29.7 mmol, 79 %) als farbloses Öl erhalten, das in einer Inertatmosphäre bei -40 °C gelagert wurde.

Sdpkt.: 75 °C (2 mbar).

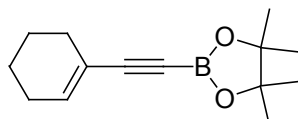
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.49-5.40 (m, 1 H), 5.12-5.04 (m, 1 H), 1.69 (s, 3 H), 1.08 (s, 12 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 126.6 (C_q), 124.5 (CH₂), 83.9 (2 OC_q), 24.7 (4 CH₃), 22.7 (CH₃) (die Alkynyl-Kohlenstoff-Signale sind wegen der B-C-Kopplung nicht aufgelöst).

MS (EI): *m/z* (%) = 93 (100), 106 (53), 119 (19), 133 (13), 177 (72), 192 (21, M⁺).

HRMS (EI): C₁₁H₁₇BO₂: ber.: *m/z* = 192.1322, gef.: *m/z* = 192.1292.

Synthese von 2-Cyclohex-1-enylethynyl-4,4,5,5-tetramethyl[1,3,2]dioxaborolan (62b)



In einem 500 ml Dreihalskoben mit KPG-Rührer wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von 1-Ethynylcyclohexen (5.09 g, 47.9 mmol, 1.4 eq.) in trockenem Et₂O (200 ml) bei -78 °C über einen Zeitraum von 30 min *n*BuLi (1.6 M in Hexan, 35.0 ml, 56.0 mmol, 1.6 eq.) zugetropft. Nach 30 min bei -78 °C wurde unter starkem mechanischen Rühren 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetra-methyl[1,3,2]dioxaborolan (6.33 g, 34.0 mmol, 1.0 eq.) in einem

Schuss zugegeben. Nach 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die entstandene Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und noch einmal 2 h gerührt. Anschließend wurde auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und HCl in Et₂O (2.52 M, 20.0 ml, 50.4 mmol, 1.5 eq.) zugeben. Die Lösung wurde 1 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und noch einmal 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung im Vakuum auf 50 ml eingeeengt, der ausgefallene weiße Feststoff unter Stickstoff filtriert und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das resultierende gelbe Öl wurde durch Kugelrohrdestillation ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.1 mbar) gereinigt. Es wurde **62b** (4.41 g, 19.0 mmol, 56 %) als weißer Feststoff erhalten, der in einer Inertatmosphäre bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert wurde.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.32-6.24 (m, 1 H), 2.16-2.02 (m, 4 H), 1.63-1.50 (m, 4 H), 1.26 (s, 12 H).

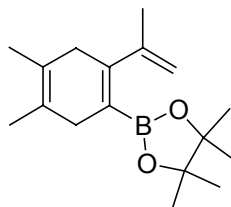
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.0 (CH), 120.2 (C_q), 84.2 (2 OC_q), 28.7 (CH₂), 26.3 (CH₂), 24.7 (4 CH₃), 22.4 (CH₂), 21.4 (CH₂) (die Alkynyl-Kohlenstoff-Signale sind wegen der B-C-Kopplung nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 105 (46), 117 (48), 133 (100), 147 (75), 217 (47), 232 (56, M⁺).

HRMS (EI): C₁₄H₂₁BO₂: ber.: m/z = 232.1635, gef.: m/z = 232.1641.

5.2 Durchführung der neutralen Diels-Alder-Reaktion mit Borfunktionierten 1,3-Eninen

Synthese von 2-(2-Isopropenyl-4,5-dimethylcyclohexa-1,4-dienyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (**63a**)



Nach AAV 2 wurden CoBr₂(dppe) (110 mg, 0.178 mmol, 3.6 mol%), ZnI₂ (270 mg, 0.846 mmol), Zink-Staub (30 mg, 0.459 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-[1,3,2]dioxaborolan (**62a**) (962 mg, 5.01 mmol, 1.0 Eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.90 ml, 653 mg, 7.97 mmol, 1.6 eq.) in CH₂Cl₂ (3.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / MTBE = 100 / 1). Es wurde **63a** (889 mg, 3.24 mmol, 65 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / MTBE = 100 / 1) = 0.11.

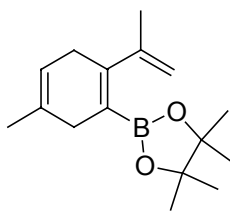
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 4.72-4.58 (m, 2 H), 2.72-2.48 (m, 4 H), 1.81 (s, 3 H), 1.56 (s, 6 H), 1.16 (s, 12 H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 148.6 (C_q), 148.4 (C_q), 123.0 (C_q), 122.3 (C_q), 111.8 (CH₂), 82.8 (2 OC_q), 36.5 (CH₂), 36.1 (CH₂), 24.6 (4 CH₃), 21.7 (CH₃), 18.4 (CH₃), 18.0 (CH₃) (das B-C_q Signal ist nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 133 (25), 146 (100), 159 (44), 173 (27), 259 (10), 274 (5, M⁺).

HRMS (EI): C₁₇H₂₇BO₂: ber.: m/z = 274.2104, gef.: m/z = 274.2123.

Synthese von 2-(2-Isopropenyl-5-methyl-cyclohexa-1,4-dienyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (**63b**)



Nach AAV 2 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (80 mg, 0.130 mmol, 2.5 mol%), ZnI_2 (200 mg, 0.627 mmol), Zink-Staub (50 mg, 0.765 mmol), 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)-[1,3,2]dioxaborolan (**62a**) (998 mg, 5.20 mmol) und Isopren (1.00 ml, 680 mg, 9.97 mmol, 1.9 eq.) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / MTBE = 100 / 1). Es wurde **63b** (1.16 g, 4.46 mmol, 86 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / MTBE = 100 / 1) = 0.09.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.37-5.29 (m, 1 H), 4.73-4.62 (m, 2 H), 2.66-2.55 (m, 4 H), 1.79 (s, 3 H), 1.54 (s, 3 H), 1.17 (s, 12 H).

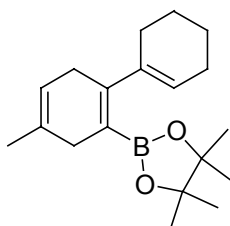
$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^{11}\text{B}\}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 148.9 (C_q), 148.0 (C_q), 131.2 (C_q), 121.6 (B- C_q), 118.0 (CH), 112.0 (CH_2), 83.0 (2 OC_q), 33.8 (CH_2), 30.8 (CH_2), 24.7 (4 CH_3), 23.0 (CH_3), 21.8 (CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (160 MHz, CDCl_3): δ = 30.7.

MS (EI): m/z (%) = 117 (25), 132 (100), 145 (42), 159 (29), 245 (10), 260 (25, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{BO}_2$: ber.: m/z = 260.1948, gef.: m/z = 260.1939.

Synthese von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methylbicyclohexyl-1,4,1'-trien-2-yl)[1,3,2]dioxaborolan (**63c**)



Nach AAV 2 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (27 mg, 0.0437 mmol, 2.1 mol%), ZnI_2 (70 mg, 0.219 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 2-(1-Cyclohexen-1-ylethynyl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan (**62b**) (490 mg, 2.11 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.30 ml, 204 mg, 3.00 mmol, 1.4 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / MTBE = 100 / 1). Es wurde **63c** (549 mg, 1.83 mmol, 87 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / MTBE = 100 / 1) = 0.13.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 5.65-5.58 (m, 1 H), 5.44-5.36 (m, 1 H), 2.97-2.92 (m, 2 H), 2.89-2.80 (m, 2 H), 2.27-2.18 (m, 2 H), 2.08-2.01 (m, 2 H), 1.74-1.56 (m, 4 H), 1.62 (s, 3 H), 1.09 (s, 12 H).

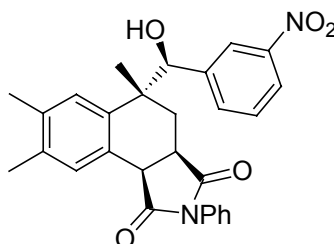
^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 150.8 (C_q), 142.9 (C_q), 131.6 (C_q), 122.3 (CH), 118.5 (CH), 82.6 (2 OC_q), 34.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 28.2 (CH_2), 25.8 (CH_2), 25.0 (4 CH_3), 23.4 (CH_2), 23.2 (CH_3), 22.7 (CH_2) (das B- C_q Signal ist nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 157 (26), 172 (100), 185 (14), 200 (12), 300 (11, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BO}_2$: ber.: m/z = 300.2261, gef.: m/z = 300.2281.

5.3 Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienylpinakolboronestern

Synthese von 5-(Hydroxy-(3-nitrophenyl)methyl)-5,7,8-trimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]isoindol-1,3-dion (**65a**)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63a** (155 mg, 0.565 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (117 mg, 0.676 mmol, 1.2 eq.), 3-Nitrobenzaldehyd (125 mg, 0.827 mmol, 1.5 eq.) und DDQ (280 mg, 1.22 mmol, 2.1 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei 40 °C. Nach der Säulenchromatographie wurde **65a** (220 mg, 0.468 mmol, 83 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.67.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (dt, J = 7.6, 1.7 Hz, 1 H), 7.77 (s, 1 H), 7.62 (s, 1 H), 7.41-7.25 (m, 5 H), 7.21-7.13 (m, 2 H), 6.53 (s, 1 H), 4.81 (s, 1 H), 4.11 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.64 (ddd, J = 11.7, 8.8, 6.4 Hz, 1 H), 2.53 (dd, J = 13.7, 6.4 Hz, 1 H), 2.42 (br.s, 1 H), 2.21 (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 1.51 (dd, J = 13.7, 11.7 Hz, 1 H), 1.10 (s, 3 H).

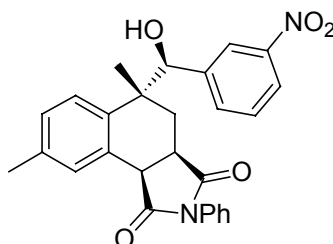
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 178.6 (C=O), 176.1 (C=O), 147.6 (C_q), 142.4 (C_q), 137.5 (C_q), 136.2 (C_q), 136.1 (C_q), 133.9 (CH), 132.1 (C_q), 131.5 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 127.4 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (2 CH), 123.0 (CH), 122.7 (CH), 78.4 (OCH), 42.1 (CH), 41.7 (C_q), 37.7 (CH), 33.1 (CH_2), 22.8 (CH_3), 19.6 (CH_3), 19.5 (CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = 493 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

HRMS (ESI): $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$: ber.: m/z = 493.1739, gef.: m/z = 493.1736 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

IR (neat): 3495 (m), 3380 (m), 2917 (m), 1775 (m), 1714 (s), 1598 (w), 1524 (s), 1499 (s), 1455 (m), 1388 (s), 1348 (s), 906 (w), 842 (w), 799 (w), 745 (s), 727 (s), 691 (s).

Synthese von 5-(Hydroxy-(3-nitrophenyl)methyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]isoindol-1,3-dion (**65b**)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (188 mg, 0.722 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (161 mg, 1.08 mmol, 1.5 eq.), 3-Nitrobenzaldehyd (161 mg, 1.07 mmol, 1.5 eq.) und DDQ (310 mg, 1.34 mmol, 1.9 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei Raumtemperatur. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurde **65b** (254 mg, 0.556 mmol, 77 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.67.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.81 (s, 1 H), 7.70 (s, 1 H), 7.42-7.25 (m, 5 H), 7.22-7.15 (m, 2 H), 6.90 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.67 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 4.82 (s, 1 H), 4.15 (d, J = 6.8 Hz, 1 H), 3.67 (br.s, 1 H), 2.58 (dd, J = 13.5, 5.0 Hz, 1 H), 2.43 (br.s, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 1.53 (t, J = 12.3 Hz, 1 H), 1.13 (s, 3 H).

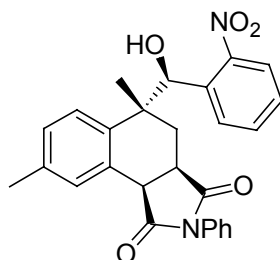
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 178.6 (C=O), 176.0 (C=O), 147.6 (C_q), 142.4 (C_q), 137.3 (C_q), 137.2 (C_q), 133.9 (CH), 132.0 (C_q), 130.9 (CH), 129.2 (2 CH), 129.0 (C_q), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.5 (2 CH), 126.3 (CH), 122.9 (CH), 122.7 (CH), 78.2 (OCH), 42.3 (CH), 41.7 (C_q), 37.6 (CH), 33.4 (CH_2), 22.4 (CH_3), 21.1 (CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = 479 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

HRMS (ESI): $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{Na}$: ber.: m/z = 479.1583, gef.: m/z = 479.1578 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

IR (neat): 3479 (s), 2973 (w), 1778 (m), 1710 (s), 1597 (w), 1528 (s), 1498 (s), 1383 (s), 1350 (s), 908 (w), 845 (w), 814 (w), 731 (s), 694 (s).

Synthese von 5-(Hydroxy-(2-nitrophenyl)methyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]isoindol-1,3-dion (**65c**)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (198 mg, 0.761 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (161 mg, 1.01 mmol, 1.3 eq.), 2-Nitrobenzaldehyd (148 mg, 0.979 mmol, 1.3 eq.) und DDQ (181 mg, 0.783 mmol, 1.0 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei 40 °C. Nach dem Umkristallisieren aus CHCl_3 wurde **65c** (233 mg, 0.510 mmol, 67 %) als blassgelber Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.66.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (dd, J = 8.0, 1.2 Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H), 7.61 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 1 H), 7.55 (dd, J = 8.3, 1.2 Hz, 1 H), 7.43-7.28 (m, 4 H), 7.23-7.18 (m, 2 H), 6.75 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 6.29 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 6.02 (s, 1 H), 4.14 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.69 (ddd, J = 13.4, 8.8, 5.9 Hz, 1 H), 2.78 (dd, J = 13.4, 5.9 Hz, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 1.60 (br.s, 1 H), 1.50 (t, J = 13.4 Hz, 1 H), 1.16 (s, 3 H).

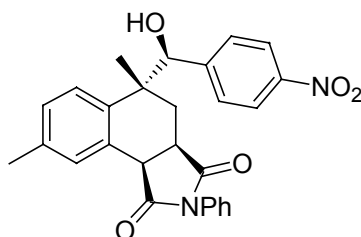
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 178.7 (C=O), 176.1 (C=O), 148.9 (C_q), 137.3 (C_q), 136.4 (C_q), 135.7 (C_q), 132.4 (CH), 132.1 (C_q), 130.6 (CH), 129.8 (CH), 129.5 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.7 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 126.6 (2 CH), 126.4 (CH), 124.1 (CH), 70.0 (OCH), 42.3 (C_q), 41.9 (CH), 37.6 (CH), 35.1 (CH₂), 21.2 (CH₃), 20.9 (CH₃).

MS (ESI): m/z (%) = 455 (73), 479 (23, [M+Na]⁺), 568 (100).

HRMS (ESI): C₂₇H₂₄N₂O₅Na: ber.: m/z = 479.1583, gef.: m/z = 479.1591 ([M+Na]⁺).

IR (neat): 3545 (m), 2957 (w), 1773 (m), 1704 (ss), 1595 (w), 1577 (w), 1529 (s), 1497 (s), 1385 (s), 1347 (s), 1187 (s), 1027 (s), 823 (w), 792 (m), 748 (m), 702 (m).

Synthese von 5-(Hydroxy-(4-nitrophenyl)-methyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]isoindol-1,3-dion (**65d**)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (212 mg, 0.815 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (171 mg, 0.987 mmol, 1.2 eq.), 4-Nitrobenzaldehyd (180 mg, 1.19 mmol, 1.5 eq.) und DDQ (196 mg, 0.848 mmol, 1.0 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei 40 °C. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurde **65d** (180 mg, 0.394 mmol, 48 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.71.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 8.08 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 7.80 (s, 1 H), 7.52-7.31 (m, 5 H), 7.25 (d, J = 9.0 Hz, 2 H), 6.89 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.64 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 5.09-5.02 (m, 2 H), 4.52 (d, J = 9.0 Hz, 1 H), 3.88 (ddd, J = 13.3, 9.0, 6.0 Hz, 1 H), 2.75 (dd, J = 13.3, 6.0 Hz, 1 H), 2.33 (s, 3 H), 1.66 (t, J = 13.3 Hz, 1 H), 1.26 (s, 3 H).

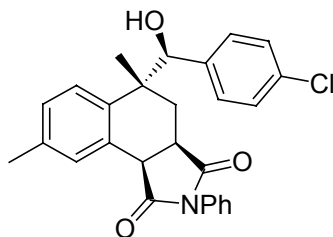
¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ = 179.1 (C=O), 176.9 (C=O), 150.7 (C_q), 148.1 (C_q), 139.1 (C_q), 136.7 (C_q), 134.1 (C_q), 131.3 (CH), 131.0 (C_q), 130.1 (2 CH), 129.6 (2 CH), 129.0 (CH), 128.1 (CH), 128.0 (2 CH), 127.7 (CH), 122.8 (2 CH), 77.7 (OCH), 43.0 (CH), 42.7 (C_q), 38.4 (CH), 35.2 (CH₂), 22.3 (CH₃), 21.5 (CH₃).

MS (ESI): m/z (%) = 372 (100), 479 (14, [M+Na]⁺).

HRMS (ESI): C₂₇H₂₄N₂O₅Na: ber.: m/z = 479.1583, gef.: m/z = 479.1598 (M+Na)⁺.

IR (neat): 3542 (m), 2921 (w), 1774 (w), 1708 (s), 1599 (w), 1517 (s), 1498 (m), 1385 (s), 1346 (s), 1192 (s), 863 (w), 846 (w), 800 (w), 747 (m), 700 (m).

Synthese von 5-((4-Chlorphenyl)hydroxymethyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]isoindol-1,3-dion (**65e**)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (232 mg, 0.892 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (175 mg, 1.01 mmol, 1.1 eq.), 4-Chlorbenzaldehyd (160 mg, 1.14 mmol, 1.3 eq.) und DDQ (350 mg, 1.51 mmol, 1.7 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei Raumtemperatur. Nach dem Umkristallisieren aus CHCl_3 wurde **65e** (224 mg, 0.502 mmol, 56 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.71.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (s, 1 H), 7.38 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.30 (t, J = 7.4 Hz, 1 H), 7.23-7.18 (m, 4 H), 7.22-6.96 (m, 3 H), 6.89 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 4.72 (s, 1 H), 4.12 (d, J = 8.9 Hz, 1 H), 3.67 (ddd, J = 12.0, 8.9, 6.2 Hz, 1 H), 2.54 (dd, J = 13.7, 6.2 Hz, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 1.85 (br.s, 1 H), 1.50 (dd, J = 13.7, 12.0 Hz 1 H), 1.14 (s, 3 H).

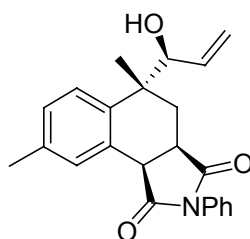
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ = 178.5 (C=O), 176.1 (C=O), 138.7 (C_q), 137.9 (C_q), 137.0 (C_q), 133.8 (C_q), 132.1 (C_q), 130.9 (CH), 129.3 (C_q), 129.3 (2 CH), 129.2 (2 CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.1 (2 CH), 126.5 (2 CH), 126.4 (CH), 79.8 (OCH), 42.6 (CH), 41.6 (C_q), 38.0 (CH), 33.2 (CH_2), 23.9 (CH_3), 21.2 (CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = 163 (100), 468 (21, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

HRMS (ESI): $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{ClNO}_3\text{Na}$: ber.: m/z = 468.1342, gef.: m/z = 468.1362 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

IR (neat): 3548 (s), 1775 (m), 1708 (ss), 1491 (s), 1387 (s), 1192 (s), 829 (m), 797 (m), 747 (m), 702 (m).

Synthese von 5-(1-Hydroxyallyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]indol-1,3-dion (65f)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (205 mg, 0.788 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (163 mg, 0.941 mmol, 1.2 eq.), frisch destilliertes Acrolein (0.30 ml, 252 mg, 4.50 mmol, 5.7 eq.) und DDQ (260 mg, 1.13 mmol, 1.4 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei 40 °C. Nach dem Umkristallisieren aus MTBE wurde **65f** (202 mg, 0.559 mmol, 71 %) als weißer Feststoff erhalten.

Smpkt.: 177-179 °C.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.82.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.66 (s, 1 H), 7.41-7.25 (m, 3 H), 7.22-7.16 (m, 3 H), 7.05 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 5.91 (ddd, J = 16.8, 10.5, 5.9 Hz, 1 H), 5.30-5.18 (m, 2 H), 4.10 (d, J = 5.9 Hz, 1 H), 4.06 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.65 (ddd, J = 11.6, 8.8, 6.3 Hz, 1 H), 2.46 (dd, J =

13.7, 6.3 Hz, 1 H), 2.29 (s, 3 H), 1.65 (s, 1 H), 1.55 (dd, $J = 13.7, 11.6$ Hz, 1 H), 1.18 (s, 3 H).

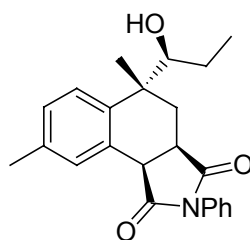
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.7$ (C=O), 176.2 (C=O), 138.5 (C_q), 136.7 (C_q), 136.3 (CH), 132.2 (C_q), 130.9 (CH), 129.6 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 126.5 (2 CH), 125.8 (CH), 117.5 (CH_2), 79.2 (OCH), 42.5 (CH), 40.8 (C_q), 37.9 (CH), 33.0 (CH_2), 24.2 (CH_3), 21.2 (CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = 363 (25, $[\text{M}+2\text{H}]^+$), 384 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

HRMS (ESI): $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Na}$: ber.: $m/z = 384.1576$, gef.: $m/z = 384.1575$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

IR (neat): 3410 (s), 3074 (w), 2973 (w), 2884 (w), 1770 (w), 1698 (ss), 1598 (w), 1498 (s), 1389 (s), 1197 (s), 1004 (w), 918 (m), 786 (w), 743 (m), 690 (w).

Synthese von 5-(1-Hydroxypropyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]-isoindol-1,3-dion (65g)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (205 mg, 0.788 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (177 mg, 1.02 mmol, 1.3 eq.), Propanal (0.30 ml, 242 mg, 4.16 mmol, 5.3 eq.) und DDQ (240 mg, 1.04 mmol, 1.3 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei 40 °C. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol / H_2O wurde **65g** (175 mg, 0.483 mmol, 61 %) als weißer Feststoff erhalten.

Smpkt.: 164-166 °C.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.80.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.67$ (s, 1 H), 7.42-7.27 (m, 3 H), 7.23-7.16 (m, 3 H), 7.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1 H), 4.06 (d, $J = 8.8$ Hz, 1 H), 3.65 (ddd, $J = 11.5, 8.8, 6.1$ Hz, 1 H), 3.43 (dd, $J = 10.3, 2.0$ Hz, 1 H), 2.48 (dd, $J = 13.7, 6.1$ Hz, 1 H), 2.30 (s, 3 H), 1.63-1.41 (m, 4 H), 1.20 (s, 3 H), 0.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 3 H).

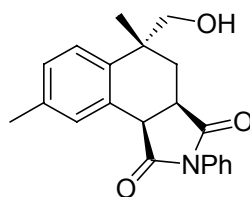
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 178.9$ (C=O), 176.3 (C=O), 139.3 (C_q), 136.6 (C_q), 132.2 (C_q), 130.9 (CH), 129.6 (C_q), 129.2 (2 CH), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 126.5 (2 CH), 125.6 (CH), 80.0 (OCH), 42.6 (CH), 41.2 (C_q), 37.8 (CH), 33.0 (CH_2), 24.0 (CH_3), 23.9 (CH_2), 21.2 (CH_3), 11.8 (CH_3).

MS (ESI): m/z (%) = 386 (43, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 479 (100).

HRMS (ESI): $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{Na}$: ber.: $m/z = 386.1732$, gef.: $m/z = 386.1740$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

IR (neat): 3529 (s), 2972 (m), 1778 (w), 1708 (s), 1597 (w), 1496 (m), 1381 (s), 750 (m).

Synthese von 5-Hydroxymethyl-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]-isoindol-1,3-dion (65h)



Nach AAV 3 wurden der Pinakolboronester **63b** (215 mg, 0.826 mmol, 1.0 eq.), N-Phenylmaleimid (198 mg, 1.14 mmol, 1.4 eq.), *p*-Formaldehyd (161 mg, 5.36 mmol, 6.5 eq. bezogen auf das Monomer) und DDQ (240 mg, 1.07 mmol, 1.3 eq.) umgesetzt. Die Allylierungsreaktion mit dem Aldehyd erfolgte bei 100 °C. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol wurde **65h** (191 mg, 0.569 mmol, 69 %) als weißer Feststoff erhalten.

Smpkt.: 82-83 °C.

R_f (Pentan / AcOEt = 1 / 1) = 0.52.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (s, 1 H), 7.41-7.25 (m, 3 H), 7.22-7.13 (m, 3 H), 7.04 (d, *J* = 8.1 Hz, 1 H), 4.02 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 3.57 (d, *J* = 11.2 Hz, 1 H), 3.52-3.39 (m, 2 H), 2.35 (dd, *J* = 13.7, 6.4 Hz, 1 H), 2.28 (s, 3 H), 1.97 (s, 1 H), 1.69 (dd, *J* = 13.7, 10.4 Hz, 1 H), 1.19 (s, 3 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 178.9 (C=O), 176.1 (C=O), 138.0 (C_q), 136.7 (C_q), 132.1 (C_q), 131.2 (CH), 129.2 (2 CH), 128.9 (C_q), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 126.4 (2 CH), 125.5 (CH), 70.4 (OCH₂), 42.7 (CH), 38.7 (C_q), 37.8 (CH), 34.0 (CH₂), 24.9 (CH₃), 21.1 (CH₃).

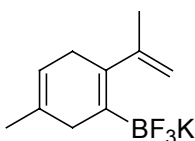
MS (ESI): *m/z* (%) = 358 (100, [M+Na]⁺).

HRMS (ESI): C₂₁H₂₁NO₃Na: ber.: *m/z* = 358.1419, gef.: *m/z* = 358.1418 ([M+Na]⁺).

IR (neat): 3469 (m), 2923 (m), 1776 (w), 1711 (s), 1597 (w), 1499 (s), 1382 (s), 1181 (s), 909 (w), 847 (w), 818 (w), 745 (m), 691 (m).

5.4 Durchführung der Diels-Alder – Allylierungs-Reaktionssequenz mit 1,3-Dienyltrifluorboraten

Synthese von Kalium(2-isopropenyl-5-methyl-1,4-cyclohexadien-1-yl)trifluorborat (**69**)



Die Synthese von **69** erfolgte in Analogie zu einer Vorschrift von *Molander*.¹²¹ In einem 25 ml Schlenkkolben wurde in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung von dem Pinakolboron-ester **63b** (752 mg, 2.89 mmol, 1.0 eq.) in sauerstofffreiem THF (5.0 ml) eine gesättigte, wässrige KHF₂-Lösung (~4.5 M, 3.5 ml, ~15.8 mmol, ~5.4 eq.) gegeben. Nach 16 h bei Raumtemperatur wurde 4 h lang auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt, 2 h im Hochvakuum getrocknet und der entstandene weiße Feststoff dreimal mit trockenem Aceton gewaschen. Danach wurde das Aceton im Vakuum entfernt, wobei wieder ein weißer Feststoff zurückblieb. Dieser wurde einmal mit trockenem Et₂O und dreimal mit trockenem Hexan gewaschen. Es wurde **69** (489 mg, 2.14 mmol, 74 %) als weißer Feststoff erhalten.

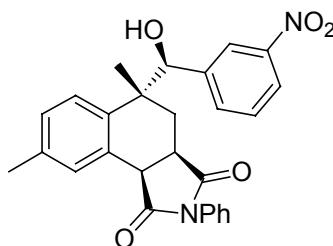
¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆): δ = 5.40-5.28 (m, 1 H), 4.70-4.51 (m, 2 H), 4.65-4.53 (m, 4 H), 1.83 (s, 3 H), 1.58 (s, 3 H).

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d₆): δ = 153.3 (C_q), 136.8 (br.s, C_q), 134.3 (q, J = 3.2 Hz, C_q), 133.2 (C_q), 119.1 (CH), 109.2 (CH₂), 35.1 (CH₂), 33.3 (CH₂), 23.5 (CH₃), 23.3 (CH₃).

¹⁹F-NMR (188 MHz, Aceton-d₆): δ = -134.3 (br.s, $^1J_{B-F}$ nicht aufgelöst).

¹¹B-NMR (160 MHz, Aceton-d₆): δ = 4.2 (br.s, $^1J_{B-F}$ nicht aufgelöst).

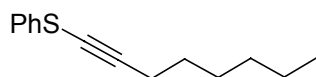
Synthese von 5-(Hydroxy-(3-nitrophenyl)methyl)-5,8-dimethyl-2-phenyl-3a,4,5,9b-tetrahydrobenzo[e]isoindol-1,3-dion (65b) aus dem Trifluorborat 69



In einem druckstabilen Rohr wurde in einer Stickstoffatmosphäre das Trifluorborat **69** (51 mg, 0.212 mmol, 1.0 eq.) in trockenem THF (0.30 ml) gelöst und N-Phenylmaleimid (50 mg, 0.289 mmol, 1.3 Eq.) bei 0 °C zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 20 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in trockenem CH₂Cl₂ (2.0 ml) gelöst. Nach der Zugabe von 3-Nitrobenzaldehyd (50 mg, 0.331 mmol, 1.5 eq.) wurde die Reaktionsmischung auf -78 °C gekühlt und BF₃·OEt₂ (0.030 ml, 34 mg, 0.237 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurde wässrige NaHCO₃-Lösung zu dem Reaktionsansatz gegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und die wässrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der entstandene blass-gelbe Feststoff in 1.0 ml Toluol gelöst und DDQ (75 mg, 0.325 mmol, 1.5 eq.) Portionsweise zugegeben. Dann wurde noch einmal 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz mit CH₂Cl₂ verdünnt und mit wässriger NaOH- / Na₂S₂O₃-Lösung (10 % / 10 %) gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und dem Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Gradient: Pentan / AcOEt = 5 / 1 → 1 / 1) vorgereinigt und anschließend aus Methanol umkristallisiert. Es wurde **65b** (62 mg, 0.136 mmol, 64 %) als weißer Feststoff erhalten. Die analytischen Daten sind bereits in Kap. 5.3 angegeben.

6 Alkynylarylsulfide als Dienophile in neutralen Diels-Alder-Reaktionen

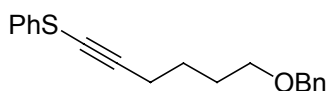
6.1 Herstellung der Alkynylarylsulfide

Synthese von ((1-Octinyl)sulfanyl)benzol (79a)¹²²

Nach AAV 5 wurden Diphenyldisulfid (**78a**) (5.00 g, 22.9 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (2.20 ml, 3.65 g, 27.1 mmol, 1.2 eq.) in CCl₄ (30 ml), sowie 1-Octin (7.00 ml, 5.22 g, 47.4 mmol, 2.1 eq.) und BuLi (34.0 ml, 54.4 mmol, 2.4 eq.) in THF (50 ml) umgesetzt. Nach Reinigung durch Destillation wurde unter teilweiser Zersetzung **79a** (5.19 g, 23.77 mmol, 52 %) als gelbes Öl erhalten. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur¹²³ angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 142-144 °C (0.1 mbar).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.48-7.06 (m, 5 H), 2.43 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 1.63-1.21 (m, 8 H), 0.91 (t, *J* = 6.4 Hz, 3 H).

Synthese von 1-(((6-(Phenylsulfanyl)-5-hexinyl)oxy)methyl)benzol (79b)

Nach AAV 4 wurden Benzyl-5-hexinylether (1.40 g, 7.50 mmol, 1.1 eq.) und BuLi (4.69 ml, 7.50 mmol, 1.0 eq.) in THF (15 ml), sowie Diphenyldisulfid (**78a**) (1.64 g, 7.50 mmol, 1.0 eq.) und Methyljodid (0.50 ml, 1.14 g, 8.03 mmol, 1.1 eq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 50 / 1) wurde **79b** (1.31 g, 4.41 mmol, 59 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.11.

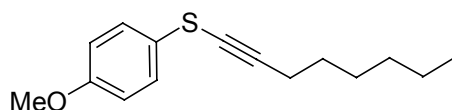
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.35-7.02 (m, 10 H), 4.51 (s, 2 H), 3.41 (t, *J* = 6.0 Hz, 2 H), 2.38 (t, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 1.77-1.51 (m, 4 H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 138.6 (C_q), 133.7 (C_q), 129.1 (2 CH), 128.4 (2 CH), 127.7 (2 CH), 127.6 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (2 CH), 99.8 (C≡C), 73.0 (OCH₂), 69.8 (OCH₂), 65.0 (C≡C), 29.0 (CH₂), 25.5 (CH₂), 20.2 (CH₂).

MS (EI): *m/z* (%) = 91 (100), 106 (54), 205 (17), 296 (2, M⁺).

HRMS (EI): C₁₉H₂₀OS: ber.: *m/z* = 296.1235, gef.: *m/z* = 296.1239.

IR (neat): 3062 (m), 3030 (m), 2939 (s), 2861 (s), 1583 (s), 1479 (s), 1453 (s), 1442 (s), 1362 (m), 1109 (s), 738 (s), 697 (s).

Synthese von 1-Methoxy-4-((1-octinyl)sulfanyl)benzol (79c)

Nach AAV 5 wurden 4-Methoxythiophenol (**78g**) (0.50 ml, 570 mg, 4.07 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.36 ml, 598 mg, 4.43 mmol, 1.1 eq.) in CCl₄ (5.0 ml), sowie 1-Octin (530 mg, 4.81 mmol, 1.2 eq.) und BuLi (3.10 ml, 4.77 mmol, 1.2 eq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde **79c** (500 mg, 2.01 mmol, 50 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.38.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.31 (m, 2 H), 6.91-6.84 (m, 2 H), 3.79 (s, 3 H), 2.41 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.62-1.46 (m, 2 H), 1.44-1.21 (m, 6 H), 0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H).

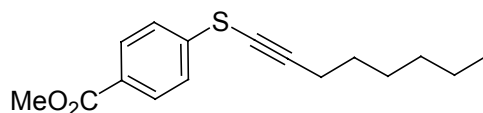
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.8 (C-OMe), 128.4 (2 CH), 124.1 (C_q), 115.0 (2 CH), 98.6 (C≡C), 66.1 (C≡C), 55.5 (OCH₃), 31.4 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.7 (CH₂), 20.4 (CH₂), 14.2 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 133 (54), 140 (73), 164 (11), 177 (26), 206 (10), 248 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₁₅H₂₀OS: ber.: *m/z* = 248.1235, gef.: *m/z* = 248.1239.

IR (neat): 3001 (w), 2956 (s), 2930 (s), 2857 (s), 1593 (m), 1575 (m), 1494 (s), 1462 (m), 1247 (s), 822 (s).

Synthese von 4-((1-Octinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**)



Nach AAV 5 wurden 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78c**) (2.00 g, 5.98 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.50 ml, 830 mg, 6.15 mmol, 1.0 eq.) in CCl₄ (15 ml), sowie 1-Octin (2.60 ml, 1.94 g, 17.6 mmol, 2.9 eq.) und BuLi (8.20 ml, 13.1 mmol, 2.2 eq.) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O (10 / 1) wurde **79d** (2.37 g, 8.57 mmol, 73 %) als blassgelbes Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 30 / 1) = 0.32.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.00-7.94 (m, 2 H), 7.48-7.41 (m, 2 H), 3.90 (s, 3 H), 2.47 (t, *J* = 7.1 Hz, 2 H), 1.68-1.55 (m, 2 H), 1.52-1.24 (m, 6 H), 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H).

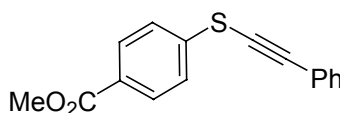
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.7 (CO₂Me), 140.8 (C_q), 130.2 (2 CH), 127.9 (C_q), 125.1 (2 CH), 102.0 (C≡C), 63.3 (C≡C), 52.2 (OCH₃), 31.4 (CH₂), 28.7 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.7 (CH₂), 20.5 (CH₂), 14.2 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 109 (100), 147 (83), 161 (90), 207 (63), 245 (42), 276 (99, M⁺).

HRMS (EI): C₁₆H₂₀O₂S: ber.: *m/z* = 276.1184, gef.: *m/z* = 276.1196.

IR (neat): 2952 (m), 2931 (m), 2858 (m), 2195 (w), 1724 (s), 1595 (s), 1566 (w), 1434 (m), 1402 (m), 1276 (s), 1108 (s), 846 (m), 825 (m), 759 (s).

Synthese von 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**)



Nach AAV 5 wurden 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78c**) (1.00 g, 2.99 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.25 ml, 415 mg, 3.08 mmol, 1.0 eq.) in CCl_4 (10 ml), sowie Phenylacetylen (800 mg, 7.83 mmol, 2.6 eq.) und BuLi (4.20 ml, 6.47 mmol, 2.2 eq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **79e** (1.12 g, 4.38 mmol, 73 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.41.

Smpkt.: 67-68 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.05-7.98 (m, 2 H), 7.58-7.49 (m, 4 H), 7.41-7.32 (m, 3 H), 3.92 (s, 3 H).

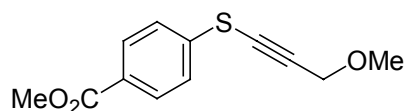
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.6 (CO_2Me), 139.8 (C_q), 132.0 (2 CH), 130.5 (2 CH), 129.2 (CH), 128.6 (2 CH), 128.3 (C_q), 125.4 (2 CH), 122.6 (C_q), 99.6 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.3 (OCH_3).

MS (EI): m/z (%) = 165 (14), 208 (14), 237 (37), 268 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 268.0558, gef.: m/z = 268.0554.

IR (neat): 3062 (w), 2996 (w), 2948 (w), 2173 (w), 1719 (s), 1594 (s), 1564 (w), 1490 (m), 1436 (m), 1400 (m), 1289 (s), 1277 (s), 1111 (s), 847 (m), 828 (m), 757 (s), 690 (s).

Synthese von 4-((3-Methoxy-1-propinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79f**)



Nach AAV 4 wurden Propargylmethylether (230 mg, 3.28 mmol, 1.1 eq.) und BuLi (2.0 ml, 3.20 mmol, 1.1 eq.) in THF (10 ml), sowie 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78c**) (1.00 g, 2.99 mmol, 1.0 eq.) und Methyljodid (0.20 ml, 456 mg, 3.21 mmol, 1.1 eq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 4 / 1) wurde **79f** (518 mg, 2.19 mmol, 73 %) als gelbes Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 4 / 1) = 0.48.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.02-7.96 (m, 2 H), 7.50-7.44 (m, 2 H), 4.36 (s, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 3.44 (s, 3 H).

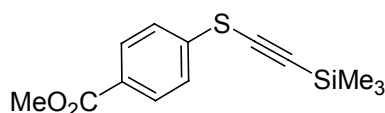
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.8 (CO_2Me), 139.4 (C_q), 130.7 (2 CH), 128.7 (C_q), 125.8 (2 CH), 97.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 72.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 61.1 (OCH_2), 58.1 (OCH_3), 52.6 (CO_2CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 134 (10), 147 (25), 161 (40), 168 (31), 179 (8), 205 (56), 236 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$: ber.: m/z = 236.0507, gef.: m/z = 236.0498.

IR (neat): 2994 (w), 2950 (w), 2822 (w), 2183 (w), 1723 (ss), 1595 (s), 1566 (w), 1490 (w), 1435 (s), 1402 (m), 1277 (ss), 1109 (s), 847 (m), 826 (m), 759 (s).

Synthese von 4-((Trimethylsilanylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79g**)



Nach AAV 4 wurden Trimethylsilylacetylen (440 mg, 4.48 mmol, 1.5 eq.) und BuLi (2.0 ml, 3.20 mmol, 1.1 eq.) in THF (10 ml), sowie 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoe-säuremethylester (**78c**) (1.00 g, 2.99 mmol, 1.0 eq.) und Methyljodid (0.20 ml, 456 mg, 3.21 mmol, 1.1 eq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde **79g** (457 mg, 1.73 mmol, 58 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f(Pentan / Et₂O = 20 / 1) = 0.31.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.03-7.96 (m, 2 H), 7.49- 7.41 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 0.27 (s, 9 H).

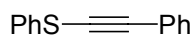
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.6 (CO₂Me), 139.2 (C_q), 130.4 (2 CH), 128.3 (C_q), 125.4 (2 CH), 108.4 (C≡C), 88.5 (C≡C), 52.3 (OCH₃), 0.0 (3 Si-CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 233 (5), 249 (100), 264 (56, M⁺).

HRMS (EI): C₁₃H₁₆O₂SSi: ber.: m/z = 264.0640, gef.: m/z = 264.0635.

IR (neat): 2955 (m), 2100 (s), 1725 (s), 1595 (s), 1566 (w), 1435 (m), 1276 (s), 880 (s), 845 (s), 758 (s).

Synthese von 1-((2-Phenylethynyl)sulfanyl)benzol (**79h**)¹²⁴

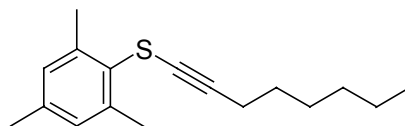


Nach AAV 5 wurden Diphenyldisulfid (**78a**) (5.00 g, 22.9 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (2.20 ml, 3.65 g, 27.1 mmol, 1.2 eq.) in CCl₄ (30 ml), sowie Phenylacetylen (6.00 ml, 5.58 g, 54.6 mmol, 2.4 eq.) und BuLi (34.0 ml, 54.4 mmol, 2.4 eq.) in THF (50 ml) umgesetzt. Nach Reinigung durch Destillation wurde **79h** (6.99 g, 33.2 mmol, 73 %) als gelbes Öl erhalten. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur¹²³ angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 135-137 °C (0.1 mbar), Lit.¹²⁵ 156-158 °C (0.75 mbar).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.56-7.08 (m, 10 H).

Synthese von 1,3,5-Trimethyl-2-((1-octinyl)sulfanyl)benzol (**79j**)



Nach AAV 6 wurden Dimesityldisulfid (**78d**) (1.01 g, 3.35 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.30 ml, 498 mg, 3.69 mmol, 1.1 Eq.) in CCl₄ (10 ml), sowie 1-Octin (1.50 ml, 1.12 g, 10.2 mmol, 3.0 eq.) und BuLi (4.60 ml, 7.36 mmol, 2.2 eq.) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **79j** (1.30 g, 4.98 mmol, 74 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan) = 0.69.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.93 (d, *J* = 0.6 Hz, 2 H), 2.54 (s, 6 H), 2.27 (s, 3 H), 2.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.47 (pent, *J* = 6.9 Hz, 2 H), 1.39-1.18 (m, 6 H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 3 H).

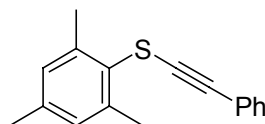
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.8 (2 C_q), 139.0 (C_q), 129.4 (2 CH), 127.3 (C_q), 91.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 67.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 31.4 (CH_2), 28.9 (CH_2), 28.7 (CH_2), 22.7 (CH_2), 21.9 (2 Ar- CH_3), 21.1 (Ar- CH_3), 20.2 (CH_2), 14.2 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 152 (20), 163 (75), 175 (66), 260 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{S}$: ber.: m/z = 260.1599, gef.: m/z = 260.1621.

IR (neat): 3023 (m), 2955 (s), 2929 (s), 2858 (s), 1602 (m), 1464 (s), 1377 (m), 850 (s).

Synthese von 1,3,5-Trimethyl-2-((2-phenylethynyl)sulfanyl)benzol (**79k**)



Nach AAV 6 wurden Dimesityldisulfid (**78d**) (454 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.14 ml, 232 mg, 1.72 mmol, 1.1 eq.) in CCl_4 (8.0 ml), sowie Phenylacetylen (0.45 ml, 419 mg, 4.10 mmol, 2.7 eq.) und BuLi (2.20 ml, 3.52 mmol, 2.3 eq.) in THF (7.0 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **79k** (338 mg, 1.34 mmol, 45 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan) = 0.33.

Smpkt.: 66-67 °C.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.32-7.08 (m, 5 H), 6.85 (s, 2 H), 2.50 (s, 6 H), 2.18 (s, 3 H).

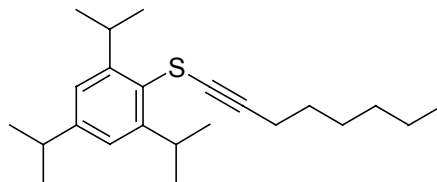
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 141.9 (2 C_q), 139.3 (C_q), 131.6 (2 CH), 129.5 (2 CH), 128.3 (2 CH), 128.0 (CH), 126.5 (C_q), 123.6 (C_q), 90.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 79.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 22.0 (2 Ar- CH_3), 21.1 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 150 (9), 175 (5), 219 (50), 252 (100, M^+).

HRMS: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}$: m/z = 252.0973, gef.: m/z = 252.0971.

IR (neat): 2923 (s), 2163 (m), 1594 (m), 1570 (w), 1484 (m), 1463 (m), 1439 (m), 1375 (m), 912 (w), 851 (m), 756 (s), 690 (s), 668 (m).

Synthese von 1,3,5-Triisopropyl-2-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79l**)



Nach AAV 6 wurden Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disulfid (**78e**) (400 mg, 0.850 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.08 ml, 133 mg, 0.984 mmol, 1.2 eq.) in CCl_4 (5.0 ml), sowie 1-Octin (300 mg, 2.72 mmol, 3.2 eq.) und BuLi (1.25 ml, 2.00 mmol, 2.4 eq.) in THF (5.0 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **79l** (361 mg, 1.05 mmol, 62 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan) = 0.73.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.04 (s, 2 H), 3.93 (sept, J = 6.9 Hz, 2 H), 2.89 (sept, J = 6.9 Hz, 1 H), 2.22 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.55-1.18 (m, 8 H), 1.30-1.23 (m, 18 H), 0.86 (t, J = 6.9 Hz, 3 H).

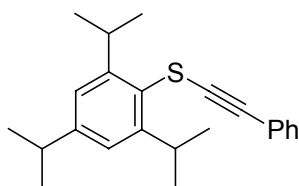
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.2 (2 C_q), 150.5 (C_q), 126.1 (C_q), 122.3 (2 CH), 91.2 (C \equiv C), 70.0 (C \equiv C), 34.5 (CH), 32.0 (2 CH), 31.5 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.6 (CH₂), 24.2 (4 CH₃), 24.1 (2 CH₃), 22.7 (CH₂), 20.2 (CH₂), 14.2 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 149 (39), 191 (47), 245 (100), 329 (88), 344 (66, M⁺).

HRMS (EI): C₂₃H₃₆S: ber.: m/z = 344.2538, gef.: m/z = 344.2520.

IR (neat): 3046 (w), 2961 (s), 2931 (s), 2869 (s), 2192 (w), 1597 (w), 1567 (w), 1464 (s), 1426 (m), 1382 (m), 1362 (m), 938 (w), 876 (m).

Synthese von 1,3,5-Triisopropyl-2-((2-phenylethynyl)sulfanyl)benzol (**79m**)



Nach AAV 6 wurden Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)disulfid (**78e**) (540 mg, 1.15 mmol 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.10 ml, 166 mg, 1.23 mmol, 1.1 eq.) in CCl₄ (8.0 ml), sowie Phenylacetylen (0.37 ml, 344 mg, 3.37 mmol, 2.9 eq.) und BuLi (2.10 ml, 3.36 mmol, 2.9 eq.) in THF (7.0 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **79m** (336 mg, 0.998 mmol, 43 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan) = 0.68.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.28-7.20 (m, 2 H), 7.17-7.11 (m, 3 H), 6.97 (s, 2 H), 3.89 (sept, J = 6.8 Hz, 2 H), 2.80 (sept, J = 7.0 Hz, 1 H), 1.22 (d, J = 6.8 Hz, 12 H), 1.16 (d, J = 7.0 Hz, 6 H).

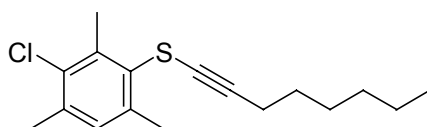
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.3 (2 C_q), 150.9 (C_q), 131.6 (2 CH), 128.3 (2 CH), 128.0 (CH), 125.3 (C_q), 123.8 (C_q), 122.5 (2 CH), 89.7 (C \equiv C), 81.2 (C \equiv C), 34.5 (CH), 32.1 (2 CH), 24.2 (4 CH₃), 24.1 (2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 149 (75), 191 (40), 219 (37), 234 (46), 321 (100), 336 (22, M⁺).

HRMS (EI): C₂₃H₂₈S: ber.: m/z = 336.1912, gef.: m/z = 336.1917.

IR (neat): 3051 (w), 2962 (s), 2928 (s), 2869 (s), 2167 (m), 1596 (s), 1568 (m), 1487 (s), 1463 (s), 1383 (s), 1362 (s), 877 (s), 754 (s), 690 (s).

Synthese von 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-4-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79n**)



Nach AAV 6 wurden 2,4,6-Trimethylthiophenol (**78f**) (500 mg, 3.28 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.47 ml, 780 mg, 5.78 mmol, 1.8 eq.) in CCl₄ (5.0 ml), sowie 1-Octin (450 mg, 4.08 mmol, 1.2 eq.) und BuLi (2.26 ml, 3.62 mmol, 1.1 eq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **79n** (235 mg, 0.797 mmol, 24 %) als farbloses Öl erhalten. Zusätzlich wurde das nicht chlorierte Produkt 1,3,5-Trimethyl-2-((1-octinyl)sulfanyl)benzol (**79j**) (235 mg, 0.902 mmol, 28 %) als farbloses Öl isoliert.

R_f (Pentan) = 0.82.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.02 (s, 1 H), 2.70 (s, 3 H), 2.53 (s, 3 H), 2.34 (s, 3 H), 2.24 (td, J = 7.0, 0.6 Hz, 2 H), 1.60-1.19 (m, 8 H), 0.87 (t, J = 6.6 Hz, 3 H).

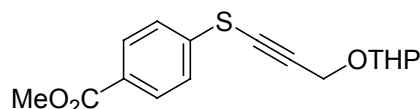
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.9 (C_q), 139.7 (C_q), 137.4 (C_q), 133.2 (C_q), 130.4 (CH), 129.7 (C_q), 92.9 (C \equiv C), 67.4 (C \equiv C), 31.4 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.7 (CH₂), 22.7 (CH₂), 21.9 (Ar-CH₃), 21.1 (Ar-CH₃), 20.2 (CH₂), 19.9 (Ar-CH₃), 14.1 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 109 (23), 190 (54), 197 (81), 209 (100), 225 (44), 294 (70, [M³⁵Cl]⁺), 296 (24, [M³⁷Cl]⁺).

HRMS (EI): C₁₇H₂₃ClS: ber.: m/z = 294.1209, gef.: m/z = 294.1203.

IR (neat): 2956 (s), 2929 (s), 2858 (s), 1454 (s), 1379 (m), 862 (w).

Synthese von 4-((3-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-1-propinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79o**)



Nach AAV 5 wurden 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78c**) (1.00 g, 2.99 mmol, 1.0 eq.) Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.25 ml, 415 mg, 3.08 mmol, 1.0 eq.) in CCl₄ (10 ml), sowie Propargyltetrahydropyranylether (1.07 g, 7.64 mmol, 2.6 eq.) und BuLi (4.00 ml, 6.40 mmol, 2.1 eq.) in THF (15 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 1 / 1) wurde **79o** (1.19 g, 3.88 mmol, 65 %) als gelbes Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 1 / 1) = 0.83.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.01-7.95 (m, 2 H), 7.50-7.43 (m, 2 H), 4.87 (t, J = 3.4 Hz, 1 H), 4.53 (d, J = 16.7 Hz, 1 H), 4.52 (d, J = 16.7 Hz, 1 H), 3.93-3.81 (m, 1 H), 3.90 (s, 3 H), 3.60-3.50 (m, 1 H), 1.92-1.47 (m, 6 H).

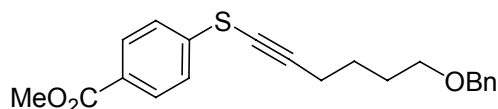
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.6 (CO₂Me), 139.3 (C_q), 130.4 (2 CH), 128.4 (C_q), 125.5 (2 CH), 97.5 (C \equiv C), 97.1 (O₂CH), 71.4 (C \equiv C), 62.3 (OCH₂), 55.2 (OCH₂), 52.3 (OCH₃), 30.4 (CH₂), 25.5 (CH₂), 19.2 (CH₂).

MS (EI): m/z = 115 (20), 147 (38), 161 (43), 205 (100), 222 (20), 275 (7), 306 (1, M⁺).

HRMS (EI): C₁₆H₁₈O₄S: ber.: m/z = 306.0926, gef.: m/z = 306.0915.

IR (neat): 2945 (s), 2871 (m), 2851 (m), 2186 (w), 1723 (s), 1595 (s), 1566 (w), 1490 (m), 1435 (s), 1402 (m), 1277 (s), 1118 (s), 1016 (s), 759 (s).

Synthese von 4-((6-Benzoyloxy-1-hexinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79p**)



Nach AAV 6 wurden 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78c**) (500 mg, 1.50 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.13 ml, 216 mg, 1.60 mmol, 1.1 eq.) in CCl_4 (5.0 ml), sowie Benzyl-5-hexinylether (620 mg, 3.30 mmol, 2.2 eq.) und BuLi (1.88 ml, 3.01 mmol, 2.0 eq.) in THF (7.0 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **79p** (205 mg, 0.578 mmol, 19 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.32.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.00-7.94 (m, 2 H), 7.47-7.41 (2 H, m), 7.37-7.24 (m, 5 H), 4.51 (s, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 3.53 (t, J = 6.1 Hz, 2 H), 2.52 (t, J = 6.8 Hz, 2 H), 1.85-1.67 (m, 4 H).

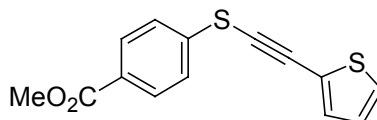
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.7 (CO_2Me), 140.7 (C_q), 138.6 (C_q), 130.3 (2 CH), 128.5 (2 CH), 127.9 (C_q), 127.8 (2 CH), 127.7 (CH), 125.1 (2 CH), 101.5 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 73.1 (OCH_2), 69.8 (OCH_2), 63.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.2 (OCH_3), 29.1 (CH_2), 25.6 (CH_2), 20.3 (CH_2).

MS (EI): m/z (%) = 91 (100), 161 (11), 231 (16), 248 (8), 263 (18), 354 (1, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$: ber.: m/z = 354.1290, gef.: m/z = 354.1269.

IR (neat): 3030 (w), 2948 (m), 2861 (m), 1721 (s), 1594 (s), 1565 (w), 1453 (m), 1434 (s), 1402 (m), 1277 (s), 1108 (s), 1085 (s), 846 (w), 826 (w), 759 (s), 736 (m), 698 (m).

Synthese von 4-(((2-Thienyl)ethinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79q**)



Nach AAV 5 wurden 4-((4-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78c**) (1.00 g, 2.99 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.26 ml, 432 mg, 3.20 mmol, 1.1 eq.) in CCl_4 (10 ml), sowie 2-Ethynylthiophen (647 mg, 5.98 mmol, 2.0 eq.) und BuLi (3.75 ml, 6.00 mmol, 2.0 eq.) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde **79q** (755 mg, 2.75 mmol, 46 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O 20 / 1) = 0.18.

Smpkt.: 69-70 °C.

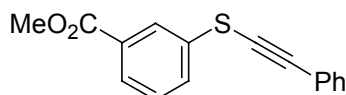
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.05-7.96 (m, 2 H), 7.55-7.45 (m, 2 H), 7.41-7.35 (m, 2 H), 7.04 (dd, J = 4.8, 4.0 Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 166.4 (CO_2Me), 139.5 (C_q), 134.3 (CH), 130.4 (2 CH), 129.2 (CH), 128.3 (C_q), 127.3 (CH), 125.3 (2 CH), 122.5 (C_q), 92.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 78.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.2 (OCH_3).

MS (EI): m/z (%) = 171 (28), 215 (22), 243 (39), 274 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$: ber.: m/z = 274.0122, gef.: m/z = 274.0128.

IR (neat): 2953 (s), 2147 (w), 1718 (ss), 1592 (s), 1563 (m), 1430 (s), 1398 (m), 1278 (ss), 1109 (s), 758 (s), 709 (s).

Synthese von 3-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (79r)

Nach AAV 5 wurden 3-((3-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78h**) (955 mg, 2.86 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.25 ml, 415 mg, 3.07 mmol, 1.1 eq.) in CCl₄ (7.0 ml), sowie Phenylacetylen (0.70 ml, 651 mg, 6.37 mmol, 2.2 eq.) und BuLi (3.70 ml, 5.92 mmol, 2.1 eq.) in THF (10 ml) umgesetzt. Abweichend von AAV 5 wurden die vereinigten Lösungen zunächst 2 h bei -78 °C gerührt, dann langsam auf -40 °C erwärmt und 2 h bei -40 °C gerührt. Anschließend wurde analog AAV 5 aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) wurde **79r** (1.19 g, 4.44 mmol, 78 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 10 / 1) = 0.49.

Smpkt.: 43-44 °C.

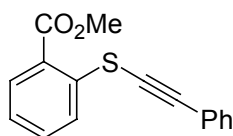
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.33 (t, *J* = 1.8 Hz, 1 H), 8.07 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H), 7.85 (dt, *J* = 8.0, 1.0 Hz, 1 H), 7.76-7.47 (m, 6 H), 4.09 (s, 3 H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 166.3 (CO₂Me), 134.0 (C_q), 131.8 (2 CH), 131.3 (C_q), 130.3 (CH), 129.4 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (2 CH), 127.7 (CH), 127.1 (CH), 122.7 (C_q), 99.0 (C≡C), 74.6 (C≡C), 52.4 (OCH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 165 (25), 208 (19), 237 (9), 268 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₁₆H₁₂O₂S: ber.: *m/z* = 268.0558, gef.: *m/z* = 268.0557.

IR (neat): 2949 (s), 2174 (m), 1714 (s), 1588 (m), 1570 (s), 1487 (m), 1477 (m), 1440 (s), 1407 (m), 1298 (s), 1264 (s), 906 (m), 850 (w), 819 (m), 756 (s), 732 (s), 692 (s), 678 (s).

Synthese von 2-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (79s)

Nach AAV 5 wurden 2-((2-(Methoxycarbonyl)phenyl)disulfanyl)benzoesäuremethylester (**78j**) (2.00 g, 5.98 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.50 ml, 830 mg, 6.15 mmol, 1.0 eq.) in CCl₄ (15 ml), sowie Phenylacetylen (1.50 ml, 1.40 g, 13.7 mmol, 2.3 eq.) und BuLi (7.5 ml, 12.0 mmol, 2.0 eq.) in THF (20 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde **79s** (2.23 g, 6.40 mmol, 54 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 20 / 1) = 0.34.

Smpkt.: 45-46 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.11-8.04 (m, 2 H), 7.61-7.52 (m, 3 H), 7.41-7.33 (m, 3 H), 7.28 (m, 1 H), 3.95 (s, 3 H).

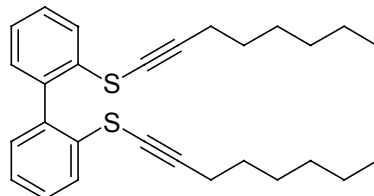
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.2 (CO₂Me), 138.1 (C_q), 133.1 (CH), 131.7 (2 CH), 131.2 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (2 CH), 126.9 (CH), 125.6 (C_q), 125.4 (CH), 122.6 (C_q), 99.9 (C≡C), 76.7 (C≡C), 52.2 (OCH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 132 (13), 197 (20), 225 (32), 237 (8), 268 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₁₆H₁₂O₂S: ber.: *m/z* = 268.0558, gef.: *m/z* = 268.0556.

IR (neat): 2955 (m), 1715 (s), 1588 (w), 1564 (w), 1462 (m), 1432 (m), 1274 (s), 1261 (s), 749 (m), 733 (m), 684 (m).

Synthese von 2,2'-Bis((1-octinyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**79t**)



In Analogie zu AAV 5 wurden Dibenzo[1,2]dithiin (**78k**) (544 mg, 2.49 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.23 ml, 382 mg, 2.83 mmol, 1.1 eq.) in CCl_4 (8.0 ml) 3 h lang umgesetzt. Ebenso wurden 1-Octin (1.00 ml, 746 mg, 6.77 mmol, 2.7 eq.) und BuLi (4.20 ml, 6.72 mmol, 2.7 eq.) in THF (7.0 ml) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 100 / 1) wurde **79t** (384 mg, 0.883 mmol, 35 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 100 / 1) = 0.47.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.79 (dd, J = 8.1, 0.8 Hz, 2 H), 7.42 (ddd, J = 8.1, 7.5, 1.5 Hz, 2 H), 7.25 (td, J = 7.5, 1.2 Hz, 2 H), 7.14 (ddd, J = 7.5, 1.5, 0.4 Hz, 2 H), 2.43 (t, J = 7.0 Hz, 4 H), 1.65-1.52 (m, 4 H), 1.50-1.22 (m, 12 H), 0.90 (t, J = 6.9 Hz, 6 H).

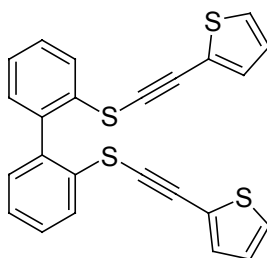
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 136.1 (2 C_q), 134.2 (2 C_q), 130.2 (2 CH), 129.3 (2 CH), 126.1 (2 CH), 126.0 (2 CH), 101.0 (2 C \equiv C), 67.8 (2 C \equiv C), 31.5 (2 CH₂), 28.8 (2 CH₂), 28.7 (2 CH₂), 22.7 (2 CH₂), 20.5 (2 CH₂), 14.2 (2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 147 (48), 184 (16), 221 (51), 293 (100), 365 (23), 429 (27), 434 (22, M⁺).

HRMS (EI): $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{S}_2$: ber.: m/z = 434.2102, gef.: m/z = 434.2093.

IR (neat): 3053 (m), 2955 (s), 2930 (s), 2857 (s), 2192 (w), 1592 (w), 1583 (w), 1565 (w), 1452 (s), 1426 (s), 752 (s), 732 (m).

Synthese von 2-(2-((2'-((2-(2-Thienyl)ethinyl)sulfanyl)(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)-ethinyl)thiophen (**79u**)



Nach AAV 6 wurden Dibenzo[1,2]dithiin (**78k**) (917 mg, 4.20 mmol, 1.0 eq.), Triethylamin (3 Tropfen) und Sulfurylchlorid (0.38 ml, 631 mg, 6.67 mmol, 1.6 eq.) in CCl₄ (20 ml), sowie 1-Ethynylthiophen (1.80 g, 16.6 mmol, 4.0 eq.) und BuLi (10.6 ml, 17.0 mmol, 4.0 eq.) in THF (30 ml) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 50 / 1) wurde **79u** (309 mg, 0.718 mmol, 17 %) als weißes Wachs erhalten.

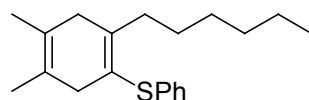
R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.20.

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 7.95 (d, J = 7.8 Hz, 2 H), 7.10-6.85 (m, 8 H), 6.64 (dd, J = 5.2, 1.0 Hz, 2 H), 6.47 (dd, J = 5.2, 3.6 Hz, 2 H).

¹³C-NMR (50 MHz, C₆D₆): δ = 136.8 (2 C_q), 134.4 (2 CH), 133.7 (2 C_q), 130.7 (2 CH), 129.8 (2 CH), 129.0 (2 CH), 127.3 (2 CH), 127.0 (2 CH), 126.8 (2 CH), 123.3 (2 C_q), 92.0 (2 C \equiv C), 80.7 (2 C \equiv C).

6.2 Synthese von Thioenolethern durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Synthese von ((2-Hexyl-4,5-dimethyl-1,4-cyclohexadien-1-yl)sulfanyl)benzol (**82a**)



Nach AAV 2 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.065 mmol, 10 mol %), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), ((1-Octinyl)sulfanyl)benzol (**79a**) (142 mg, 0.650 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 2.7 eq.) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan). Es wurde **82a** (101 mg, 0.336 mmol, 52 %) als farbloses Öl erhalten, das Spuren des entsprechenden Diarylsulfids (**83a**) enthielt. Wegen der Oxidations-empfindlichkeit des Produkts konnte kein HRMS-Spektrum aufgenommen werden.

R_f (Pentan) = 0.51.

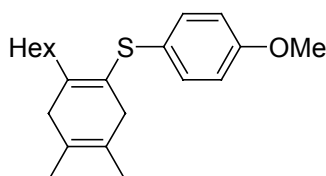
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.21-7.01 (m, 5 H), 2.76-2.64 (m, 4 H), 2.34 (t, J = 7.0 Hz, 2 H), 1.58 (s, 3 H), 1.49 (s, 3 H), 1.42-1.15 (m, 8 H), 0.79 (t, J = 7.1 Hz, 3 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 143.6 (C_q), 136.5 (C_q), 128.9 (2 CH), 128.5 (2 CH), 125.5 (CH), 124.0 (C_q), 122.5 (C_q), 121.0 (C_q), 39.4 (CH₂), 38.9 (CH₂), 34.7 (CH₂), 31.9 (CH₂), 29.5 (CH₂), 28.5 (CH₂), 22.8 (CH₂), 18.1 (CH₃), 17.9 (CH₃), 14.2 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 107 (83), 119 (98), 137 (42), 191 (61), 215 (16), 300 (100, M⁺).

IR (neat): 3059 (m), 2955 (s), 2925 (s), 2856 (s), 1583 (s), 1477 (s), 1440 (s), 1380 (m), 738 (s), 691 (s).

Synthese von 1-((2-Hexyl-4,5-dimethyl-1,4-cyclohexadien-1-yl)sulfanyl)-4-methoxybenzol (**82b**)



Nach AAV 2 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.065 mmol, 20 mol %), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (13 mg, 0.122 mmol), 1-Methoxy-4-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79c**) (80 mg, 0.322 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.5 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1). Es wurde **82b** (82 mg, 0.248 mmol, 77 %) als farbloses Öl erhalten, das geringe Mengen des entsprechenden Diarylsulfids (**83e**) enthielt.

$R_f(\text{Pentan} / \text{Et}_2\text{O}) = 20 / 1) = 0.55$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): δ = 7.39-7.34 (m, 2 H), 6.68-6.63 (m, 2 H), 3.21 (s, 3 H), 2.88 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 2.67 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 2.60 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 1.58-1.51 (m, 2 H), 1.52 (s, 3 H), 1.40 (s, 3 H), 1.42-1.35 (m, 2 H), 1.34-1.26 (m, 4 H), 0.90 (t, J = 7.1 Hz, 3 H).

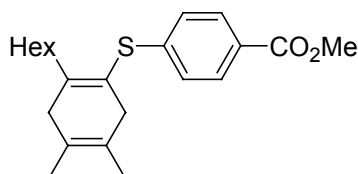
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, C_6D_6): δ = 159.2 (C-OMe), 140.0 (C_q), 132.6 (2 CH), 126.5 (C_q), 123.9 (C_q), 123.4 (C_q), 122.5 (C_q), 115.0 (2 CH), 54.8 (OCH_3), 39.5 (CH_2), 39.2 (CH_2), 34.9 (CH_2), 32.2 (CH_2), 29.8 (CH_2), 28.8 (CH_2), 23.1 (CH_2), 18.0 (CH_3), 17.9 (CH_3), 14.4 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 107 (36), 119 (51), 140 (85), 191 (30), 330 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{OS}$: ber.: m/z = 330.2017, gef.: m/z = 330.2005.

IR (neat): 3001 (w), 2955 (s), 2926 (s), 2856 (s), 1593 (m), 1572 (w), 1493 (s), 1462 (m), 1254 (s), 826 (m).

Synthese von 4-((2-Hexyl-4,5-dimethyl-1,4-cyclohexadien-1-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**82c**)



Nach AAV 2 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.065 mmol, 10 mol %), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (15 mg, 0.229 mmol), 4-((1-Octynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (180 mg, 0.651 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.30 ml, 218 mg, 2.65 mmol, 4.0 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 50 / 1). Es wurde **82c** (187 mg, 0.522 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten, das geringe Mengen des entsprechenden Diarylsulfids (**83f**) enthielt. Eine analysenreine Probe des Dihydroaromaten (**82c**) wurde durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

$R_f(\text{Pentan} / \text{Et}_2\text{O} = 50 / 1) = 0.19$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 8.02-7.94 (m, 2 H), 7.24-7.16 (m, 2 H), 3.47 (s, 3 H), 2.85 (t, J = 6.8 Hz, 2 H), 2.63 (t, J = 7.2 Hz, 2 H), 2.42 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 1.51 (s, 3 H), 1.47-1.34 (m, 2 H), 1.41 (s, 3 H), 1.32-1.16 (m, 6 H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3 H).

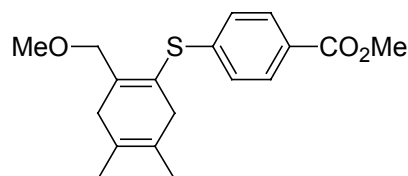
^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 166.4 (CO_2Me), 146.2 (C_q), 144.1 (C_q), 130.5 (2 CH), 127.6 (C_q), 126.9 (2 CH), 123.9 (C_q), 122.4 (C_q), 120.3 (C_q), 51.5 (OCH_3), 39.9 (CH_2), 39.0 (CH_2), 35.0 (CH_2), 32.1 (CH_2), 29.7 (CH_2), 28.7 (CH_2), 23.0 (CH_2), 18.0 (CH_3), 17.8 (CH_3), 14.3 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 107 (61), 119 (65), 137 (38), 191 (79), 225 (15), 358 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 358.1966, gef.: m/z = 358.1965.

IR (neat): 2952 (s), 2925 (s), 2857 (s), 1723 (s), 1594 (s), 1561 (w), 1434 (s), 1400 (m), 1274 (s), 1108 (s), 847 (m), 825 (m), 761 (s).

Synthese von 4-((2-Methoxymethyl-4,5-dimethyl-1,4-cyclohexadien-1-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**82d**)



Nach AAV 2 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.032 mmol, 10 mol %), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (7 mg, 0.107 mmol), 4-((3-Methoxy-1-propinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79f**) (77 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.4 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1). Es wurde **82d** (21 mg, 0.0659 mmol, 20 %) als farbloses Öl erhalten, das Spuren des entsprechenden Diarylsulfids (**83o**) enthielt. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Produkts konnte kein HRMS-Spektrum aufgenommen werden.

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.14.

^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 7.99-7.93 (m, 2 H), 7.21-7.14 (m, 2 H), 4.23 (s, 2 H), 3.46 (s, 3 H), 3.10 (s, 3 H), 2.93-2.74 (m, 4 H), 1.49 (d, J = 0.9 Hz, 3 H), 1.36 (d, J = 0.8 Hz, 3 H).

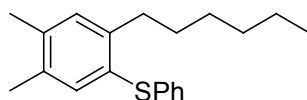
^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6): δ = 166.4 (CO_2Me), 143.0 (C_q), 142.7 (C_q), 130.6 (2 CH), 127.9 (C_q), 127.5 (2 CH), 123.8 (C_q), 123.1 (C_q), 122.7 (C_q), 72.9 (OCH_2), 57.9 (OCH_3), 51.6 (CO_2CH_3), 39.9 (CH_2), 36.8 (CH_2), 18.0 (CH_3), 17.7 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 119 (100), 137 (19), 273 (12), 286 (15), 318 (18, M^+).

IR (neat): 2987 (s), 2921 (s), 2857 (s), 2816 (s), 1723 (s), 1594 (s), 1562 (m), 1489 (s), 1434 (s), 1400 (s), 1275 (s), 1178 (s), 1108 (s), 1016 (s), 848 (m), 826 (m), 761 (s).

6.3 Synthese von Diarylsulfiden durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Synthese von 1-Hexyl-4,5-dimethyl-(2-phenylsulfanyl)benzol (**83a**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (70 mg, 0.113 mmol, 49 mol %), ZnI_2 (180 mg, 0.564 mmol), Zink-Staub (20 mg, 0.306 mmol), ((1-Octinyl)sulfanyl)benzol (**79a**) (50 mg, 0.229 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 7.4 eq.) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 3 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (5.0 ml) zuge-tropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **83a** (59 mg, 0.198 mmol, 86 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan) = 0.35.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.17-7.09 (m, 3 H), 7.06-6.99 (m, 3 H), 6.97 (s, 1 H), 2.61 (t, J = 8.0 Hz, 2 H), 2.17 (s, 3 H), 2.10 (s, 3 H), 1.51-1.38 (m, 2 H), 1.28-1.12 (m, 6 H), 0.77 (t, J = 6.6 Hz, 3 H).

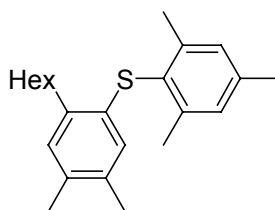
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.5 (C_q), 138.7 (C_q), 137.5 (C_q), 136.4 (CH), 135.3 (C_q), 131.4 (CH), 129.0 (2 CH), 128.8 (C_q), 128.1 (2 CH), 125.5 (CH), 34.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.7 (CH_2), 19.6 (Ar- CH_3), 19.2 (Ar- CH_3), 14.2 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 211 (26), 225 (100), 298 (94, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{S}$: ber. m/z = 298.1755, gef.: m/z = 298.1772.

IR (neat): 3072 (w), 3059 (w), 3004 (w), 2955 (s), 2925 (s), 2856 (s), 1583 (m), 1478 (s), 1450 (m), 1440 (s), 1380 (m), 737 (s), 690 (s).

Synthese von 2-((2-Hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**83b**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (108 mg, 0.175 mmol, 21 mol %), ZnI_2 (250 mg, 0.783 mmol), Zink-Staub (40 mg, 0.612 mmol), 1,3,5-Trimethyl-2-((1-octinyl)sulfanyl)benzol (**79j**) (213 mg, 0.818 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.25 ml, 182 mg, 2.21 mmol, 2.7 eq.) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (8.0 ml) gelöst und DDQ (240 mg, 1.06 mmol, 1.3 eq.) in Substanz Portionsweise zugegeben. Die Dauer der Oxidation betrug 8 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **83b** (187 mg, 0.549 mmol, 67 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan) = 0.61.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.02 (d, J = 0.6 Hz, 2 H), 6.93 (s, 1 H), 6.23 (s, 1 H), 2.76 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.38 (s, 6 H), 2.34 (s, 3 H), 2.18 (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 1.76-1.64 (m, 2 H), 1.52-1.28 (m, 6 H), 0.91 (t, J = 7.0 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.8 (2 C_q), 138.8 (C_q), 137.2 (C_q), 134.7 (C_q), 133.5 (C_q), 132.8 (C_q), 130.7 (CH), 129.4 (2 CH), 127.9 (C_q), 126.1 (CH), 33.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 30.4

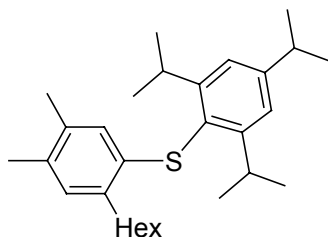
(CH₂), 29.5 (CH₂), 22.8 (CH₂), 21.9 (2 Ar-CH₃), 21.3 (Ar-CH₃), 19.5 (Ar-CH₃), 19.2 (Ar-CH₃), 14.3 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 239 (12), 253 (18), 267 (30), 340 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₃H₃₂S: ber.: m/z = 340.2225, gef.: m/z = 340.2267.

IR (neat): 2955 (s), 2926 (s), 2857 (s), 1602 (m), 1485 (s), 1452 (s), 1376 (m), 872 (w), 850 (m).

Synthese von 2-((2-Hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-triisopropylbenzol (**83c**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (15 mg, 0.0243 mmol, 10 mol %), ZnI₂ (40 mg, 0.125 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 1,3,5-Triisopropyl-2-((1-octinyl)sulfanyl)benzol (**79l**) (84 mg, 0.244 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 3.6 eq.) in CH₂Cl₂ (0.40 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.4 eq.) in Benzol (5.0 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **83c** (80 mg, 0.188 mmol, 77 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan) = 0.81.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.12 (s, 2 H), 6.70 (s, 1 H), 6.15 (s, 1 H), 3.63 (sept, J = 7.0 Hz, 2 H), 2.96 (sept, J = 6.9 Hz, 1 H), 2.76 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.16 (s, 3 H), 2.00 (s, 3 H), 1.81-1.65 (m, 2 H), 1.55-1.22 (m, 6 H), 1.32 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 1.15 (d, J = 7.0 Hz, 12 H), 0.92 (t, J = 7.1 Hz, 3 H).

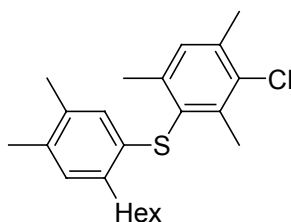
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 153.9 (2 C_q), 150.5 (C_q), 136.2 (C_q), 135.3 (C_q), 134.4 (C_q), 132.3 (C_q), 130.5 (CH), 126.4 (CH), 125.6 (C_q), 122.2 (2 CH), 34.5 (CH), 33.4 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.8 (2 CH), 30.2 (CH₂), 29.5 (CH₂), 24.4 (4 CH₃), 24.1 (2 CH₃), 22.8 (CH₂), 19.4 (Ar-CH₃), 19.2 (Ar-CH₃), 14.3 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 149 (8), 191 (5), 424 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₉H₄₄S: ber.: m/z = 424.3164, gef.: m/z = 424.3178.

IR (neat): 3045 (w), 2961 (s), 2928 (s), 2865 (s), 1598 (m), 1563 (w), 1485 (m), 1463 (s), 1382 (m), 1362 (m), 978 (w), 939 (w), 877 (m).

Synthese von 2-Chlor-4-((2-hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**83d**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (30 mg, 0.0486 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (75 mg, 0.235 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 2-Chlor-1,3,5-trimethyl-4-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79n**) (72 mg, 0.244 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 3.6 eq.) in CH_2Cl_2 (0.80 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.4 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **83d** (67 mg, 0.179 mmol, 73 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan) = 0.79.

Smpkt.: 79-80 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.09 (d, J = 0.6 Hz, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 6.19 (s, 1 H), 2.74 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.55 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H), 2.17 (s, 3 H), 2.03 (s, 3 H), 1.75-1.61 (m, 2 H), 1.51-1.27 (m, 6 H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 3 H).

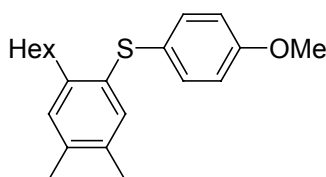
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 141.9 (C_q), 141.6 (C_q), 137.3 (C_q), 137.2 (C_q), 134.9 (C_q), 133.3 (C_q), 133.2 (C_q), 132.9 (C_q), 130.9 (CH), 130.4 (CH), 130.3 (C_q), 126.3 (CH), 33.6 (CH_2), 31.9 (CH_2), 30.5 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.8 (CH_2), 21.9 (Ar- CH_3), 21.2 (Ar- CH_3), 19.8 (Ar- CH_3), 19.5 (Ar- CH_3), 19.3 (Ar- CH_3), 14.3 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 119 (38), 163 (27), 184 (21), 221 (12), 253 (30), 268 (82), 303 (10), 374 (100, $[\text{M}^{35}\text{Cl}]^+$), 376 (38, $[\text{M}^{37}\text{Cl}]^+$).

HRMS (EI): $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{ClS}$: ber.: m/z = 374.1835, gef.: m/z = 374.1838.

IR (neat): 2954 (s), 2924 (s), 2856 (s), 1630 (m), 1452 (s), 1379 (m), 978 (m), 872 (m).

Synthese von 1-Hexyl-2-((4-methoxyphenyl)sulfanyl)-4,5-dimethylbenzol (**83e**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (45 mg, 0.0729 mmol, 23 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (20 mg, 0.306 mmol), 1-Methoxy-4-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79c**) (80 mg, 0.322 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.5 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 3 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 50 / 1) wurde **83e** (53 mg, 0.161 mmol, 50 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 50 / 1) = 0.42.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.18-7.10 (m, 2 H), 6.90 (s, 1 H), 6.87 (s, 1 H), 6.78-6.71 (m, 2 H), 3.71 (s, 3 H), 2.62 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.13 (s, 3 H), 2.05 (s, 3 H), 1.57-1.41 (m, 2 H), 1.36-1.13 (m, 6 H), 0.80 (t, J = 6.7 Hz, 3 H).

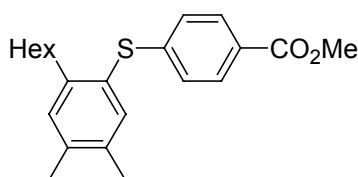
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.9 (C-OMe), 141.1 (C_q), 135.9 (C_q), 135.0 (C_q), 133.3 (CH), 132.7 (2 CH), 131.8 (C_q), 131.1 (CH), 127.4 (C_q), 114.9 (2 CH), 55.5 (OCH₃), 33.8 (CH₂), 31.9 (CH₂), 31.1 (CH₂), 29.5 (CH₂), 22.8 (CH₂), 19.5 (Ar-CH₃), 19.3 (Ar-CH₃), 14.3 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 163 (16), 242 (11), 255 (32), 328 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₁H₂₈OS: ber.: m/z = 328.1861, gef.: m/z = 328.1878.

IR (neat): 3002 (m), 2955 (s), 2927 (s), 2856 (s), 1593 (s), 1572 (m), 1493 (s), 1462 (s), 1245 (s), 882 (w), 826 (s).

Synthese von 4-((2-Hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**83f**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI₂ (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((1-Octinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (90 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.4 eq.) in CH₂Cl₂ (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.1 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde **83f** (99 mg, 0.278 mmol, 85 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 20 / 1) = 0.40.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.87-7.80 (m, 2 H), 7.28 (s, 1 H), 7.11 (s, 1 H), 7.07-7.00 (m, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 2.65 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.29 (s, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 1.57-1.45 (m, 2 H), 1.36-1.16 (m, 6 H), 0.84 (t, J = 6.8 Hz, 3 H).

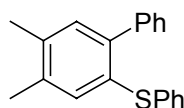
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (CO₂Me), 146.5 (C_q), 144.6 (C_q), 138.9 (C_q), 137.7 (CH), 135.7 (C_q), 131.7 (CH), 130.0 (2 CH), 126.6 (C_q), 126.3 (C_q), 125.8 (2 CH), 52.1 (OCH₃), 34.0 (CH₂), 31.7 (CH₂), 31.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 22.7 (CH₂), 19.8 (Ar-CH₃), 19.2 (Ar-CH₃), 14.2 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 226 (27), 239 (15), 285 (12), 356 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₂H₂₈O₂S: ber.: m/z = 356.1810, gef.: m/z = 356.1840.

IR (neat): 2952 (s), 2926 (s), 2857 (s), 1722 (s), 1594 (s), 1561 (w), 1434 (m), 1275 (s), 1108 (s), 883 (w), 845 (w), 825 (w), 760 (s).

Synthese von 3,4-Dimethyl-6-(phenylsulfanyl)-1,1'-biphenyl (**83g**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (440 mg, 0.713 mmol, 50 mol%), ZnI₂ (1.40 g, 4.39 mmol), Zink-Staub (120 mg, 1.84 mmol), 1-((2-Phenylethynyl)sulfanyl)benzol (**79h**) (300 mg,

1.43 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.50 ml, 363 mg, 4.42 mmol, 3.1 eq.) in CH_2Cl_2 (5.0 ml) 3 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (20 ml) gelöst und DDQ (500 mg, 2.20 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (30 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 100 / 1) wurde **83g** (254 mg, 0.875 mmol, 61 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 100 / 1) = 0.36.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.40-7.00 (m, 12 H), 2.20 (s, 3 H), 2.14 (s, 3 H).

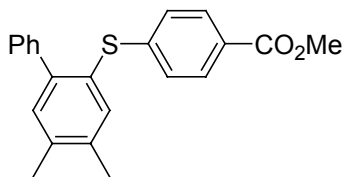
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 142.2 (C_q), 140.9 (C_q), 137.6 (C_q), 136.9 (C_q), 136.6 (C_q), 134.6 (CH), 132.2 (CH), 130.0 (2 CH), 129.9 (C_q), 129.5 (2 CH), 129.0 (2 CH), 127.9 (2 CH), 127.2 (CH), 126.2 (CH), 19.5 (Ar- CH_3), 19.5 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 165 (7), 198 (8), 242 (8), 290 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{S}$: ber.: m/z = 290.1129, gef.: m/z = 290.1130.

IR (neat): 3058 (m), 3022 (m), 2969 (m), 2938 (m), 2918 (m), 2860 (m), 1601 (m), 1582 (s), 1475 (s), 1440 (s), 1380 (m), 929 (m), 884 (m), 774 (m), 756 (s), 739 (s), 699 (s).

Synthese von 4-((4,5-Dimethyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**83h**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (86 mg, 0.320 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.5 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.7 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 1 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde **83h** (77 mg, 0.221 mmol, 69 %) als weißer Festkörper erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.19.

Smpkt.: 88 °C.

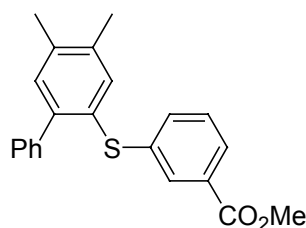
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.84-7.77 (m, 2 H), 7.36 (s, 1 H), 7.32-7.25 (m, 5 H), 7.21 (s, 1 H), 7.07-7.01 (m, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (CO_2Me), 146.0 (C_q), 144.0 (C_q), 140.7 (C_q), 138.4 (C_q), 137.4 (C_q), 137.0 (CH), 132.6 (CH), 130.0 (2 CH), 129.4 (2 CH), 127.9 (2 CH), 127.3 (CH), 127.0 (2 CH), 126.9 (C_q), 126.8 (C_q), 52.1 (OCH_3), 19.7 (Ar- CH_3), 19.4 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 165 (21), 198 (21), 256 (16), 274 (15), 317 (14), 348 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 348.1184, gef.: m/z = 348.1187.

IR (neat): 3025 (w), 2952 (w), 2857 (w), 1715 (s), 1592 (s), 1560 (w), 1473 (m), 1440 (s), 1399 (m), 1286 (s), 1112 (s), 892 (w), 882 (w), 849 (m), 828 (w), 762 (s), 705 (s).

Synthese von 3-((4,5-Dimethyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (83j)

Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (46 mg, 0.0745 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (120 mg, 0.376 mmol), Zink-Staub (20 mg, 0.306 mmol), 3-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79r**) (100 mg, 0.373 mmol) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 2.4 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (130 mg, 0.563 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde **83j** (73 mg, 0.210 mmol, 56 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.15.

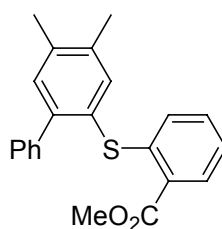
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 7.74-7.63 (m, 2 H), 7.26-7.10 (m, 8 H), 7.06 (s, 1 H), 3.78 (s, 3 H), 2.20 (s, 3 H), 2.15 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 166.7 (CO_2Me), 142.6 (C_q), 140.7 (C_q), 138.6 (C_q), 137.3 (C_q), 137.1 (C_q), 135.2 (CH), 133.8 (CH), 132.4 (CH), 130.8 (C_q), 130.6 (CH), 129.4 (2 CH), 128.9 (CH, C_q), 127.9 (2 CH), 127.2 (CH), 127.2 (CH), 52.3 (OCH_3), 19.6 (Ar- CH_3), 19.5 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 149 (6), 288 (9), 348 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 348.1184, gef.: m/z = 348.1191.

IR (neat): 3059 (w), 3023 (w), 2949 (w), 1726 (s), 1590 (w), 1572 (m), 1474 (m), 1437 (m), 1283 (s), 1264 (s), 910 (w), 885 (w), 841 (w), 811 (w), 775 (w), 750 (s), 700 (s).

Synthese von 2-((4,5-Dimethyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (83k)

Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (23 mg, 0.0373 mmol, 26 mol%), ZnI_2 (58 mg, 0.182 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 2-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79s**) (38 mg, 0.141 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 6.3 eq.) in CH_2Cl_2 (0.40 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (50 mg, 0.216 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (5.0 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **83k** (37 mg, 0.106 mmol, 75 %) als weißes Wachs erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 10 / 1) = 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 1 H), 7.72 (s, 1 H), 7.64-7.42 (m, 7 H), 7.29 (td, J = 7.6, 0.7 Hz, 1 H), 7.11 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 4.12 (s, 3 H), 2.60 (s, 3 H), 2.55 (s, 3 H).

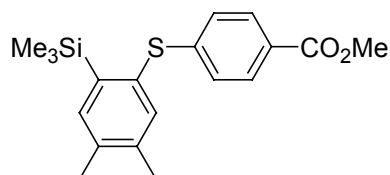
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.6 (CO₂Me), 144.8 (C_q), 144.1 (C_q), 140.6 (C_q), 138.4 (C_q), 138.2 (CH), 137.2 (C_q), 132.6 (CH), 132.0 (CH), 130.8 (CH), 129.2 (2 CH), 127.7 (CH), 127.6 (2 CH), 127.5 (C_q), 127.0 (CH), 126.5 (C_q), 123.7 (CH), 51.9 (OCH₃), 19.6 (Ar-CH₃), 19.2 (Ar-CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 84 (42), 273 (11), 315 (11), 348 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₂H₂₀O₂S: ber.: m/z = 348.1184, gef.: m/z = 348.1177.

IR (neat): 3059 (m), 3023 (m), 2948 (m), 2918 (m), 1716 (s), 1587 (m), 1562 (m), 1474 (s), 1461 (s), 1435 (s), 1380 (w), 1271 (s), 1250 (s), 774 (m), 744 (s), 699 (s).

Synthese von 4-((4,5-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**83m**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (20 mg, 0.0324 mmol, 11 mol%), ZnI₂ (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((Trimethylsilanylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79g**) (80 mg, 0.303 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.8 eq.) in CH₂Cl₂ (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.7 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 1 h. Nach säulenchromato-graphischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde **83m** (74 mg, 0.215 mmol, 71 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 20 / 1) = 0.33.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.88-7.81 (m, 2 H), 7.37 (s, 1 H), 7.29 (s, 1 H), 7.05-6.98 (m, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 0.27 (s, 9 H).

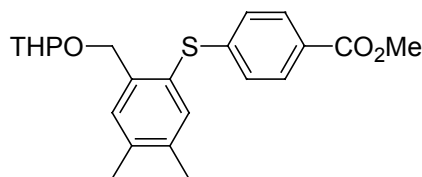
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (CO₂Me), 147.5 (C_q), 143.5 (C_q), 139.5 (C_q), 138.2 (CH), 137.6 (C_q), 137.5 (CH), 134.0 (C_q), 130.0 (2 CH), 126.5 (C_q), 125.8 (2 CH), 52.1 (OCH₃), 19.7 (Ar-CH₃), 19.6 (Ar-CH₃), 0.2 (3 Si-CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 255 (18), 313 (23), 329 (100), 344 (40, M⁺).

HRMS (EI): C₁₉H₂₄O₂SSi: ber.: m/z = 344.1266, gef.: m/z = 344.1269.

IR (neat): 2951 (s), 2918 (m), 2897 (m), 2861 (m), 1722 (ss), 1594 (s), 1561 (m), 1541 (w), 1490 (m), 1435 (s), 1401 (s), 1276 (ss), 1179 (s), 1109 (s), 841 (s), 761 (s).

Synthese von 4-((4,5-Dimethyl-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)methyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**83n**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 4-((3-(Tetrahydropyran-2-yloxy)-1-propinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79o**) (100 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 5.4 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **83n** (35 mg, 0.0906 mmol, 27 %) als weißer Festkörper erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.16.

Smpkt.: 70-71°C.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.86-7.80 (m, 2 H), 7.38 (s, 1 H), 7.31 (s, 1 H), 7.08-7.01 (m, 2 H), 4.81 (d, J = 12.2 Hz, 1 H), 4.65 (t, J = 3.3 Hz, 1 H), 4.54 (d, J = 12.2 Hz, 1 H), 3.91-3.79 (m, 1 H), 3.87 (s, 3 H), 3.52-3.42 (m, 1 H), 2.32 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H), 1.85-1.18 (m, 6 H).

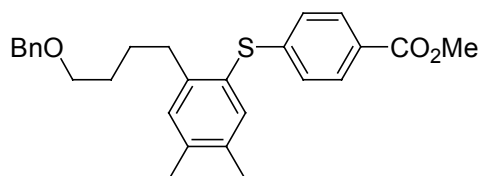
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.9 (CO_2Me), 145.9 (C_q), 139.6 (C_q), 139.0 (C_q), 137.6 (C_q , CH), 131.2 (CH), 130.0 (2 CH), 126.8 (C_q), 126.5 (C_q), 126.1 (2 CH), 98.5 (O_2CH), 67.3 (OCH_2), 62.2 (OCH_2), 52.1 (OCH_3), 30.6 (CH_2), 25.5 (CH_2), 19.8 (Ar- CH_3), 19.4 (CH_2 , Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 225 (100), 239 (36), 269 (86), 286 (50), 302 (45), 386 (41, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}$: ber.: m/z = 386.1552, gef.: m/z = 386.1573.

IR (neat): 2947 (s), 2870 (s), 1722 (ss), 1594 (s), 1561 (m), 1490 (s), 1435 (s), 1400 (s), 1385 (m), 1276 (ss), 1084 (s), 1036 (s), 881 (m), 870 (m), 846 (m), 816 (m), 761 (s), 733 (s).

Synthese von 4-((2-(4-(Benzyloxy)butyl)-4,5-dimethylphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**83q**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (15 mg, 0.0243 mmol, 11 mol %), ZnI_2 (40 mg, 0.125 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((6-Benzyloxy-1-hexinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79p**) (80 mg, 0.226 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 3.9 eq.) in CH_2Cl_2 (0.40 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (5.0 ml) zugetropft. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **83q** (68 mg, 0.157 mmol, 69 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.27.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.88-7.81 (m, 2 H), 7.38-7.22 (m, 6 H), 7.11 (s, 1 H), 7.06-6.99 (m, 2 H), 4.46 (s, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 3.46-3.39 (m, 2 H), 2.74-2.64 (m, 2 H), 2.28 (s, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 1.70-1.55 (m, 4 H).

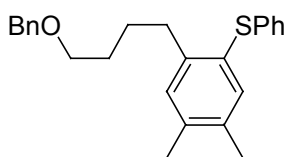
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 167.0 (CO₂Me), 146.4 (C_q), 144.1 (C_q), 138.9 (C_q), 138.8 (C_q), 137.7 (CH), 135.9 (C_q), 131.8 (CH), 130.1 (2 CH), 128.5 (2 CH), 127.7 (2 CH), 127.6 (CH), 126.6 (C_q), 126.3 (C_q), 125.8 (2 CH), 73.0 (OCH₂), 70.3 (OCH₂), 52.1 (OCH₃), 33.7 (CH₂), 29.6 (CH₂), 28.0 (CH₂), 19.7 (Ar-CH₃), 19.2 (Ar-CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 91 (21), 158 (24), 225 (32), 283 (32), 311 (100), 434 (33, M⁺).

HRMS (EI): C₂₇H₃₀O₃S: ber.: m/z = 434.1916, gef.: m/z = 434.1930.

IR (neat): 3063 (s), 3029 (w), 2946 (s), 2860 (s), 1720 (s), 1593 (s), 1488 (s), 1453 (s), 1434 (s), 1400 (m), 1364 (m), 1276 (s), 1109 (s), 846 (m), 825 (m), 761 (s), 736 (s), 698 (s).

Synthese von 1-(4-(Benzyloxy)butyl)-4,5-dimethyl-2-(phenylsulfanyl)benzol (**83r**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (106 mg, 0.172 mmol, 50 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 1-(((6-(Phenylsulfanyl)-5-hexinyl)oxy)methyl)benzol (**79b**) (102 mg, 0.344 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 2.6 eq.) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Gradient: Pentan → Pentan / Et₂O = 50 / 1) wurde **83r** (75 mg, 0.199 mmol, 58 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.18.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 7.27-6.95 (12 H, m), 4.38 (s, 2 H), 3.40-3.31 (m, 2 H), 2.70-2.58 (m, 2 H), 2.16 (s, 3 H), 2.09 (s, 3 H), 1.61-1.49 (m, 4 H).

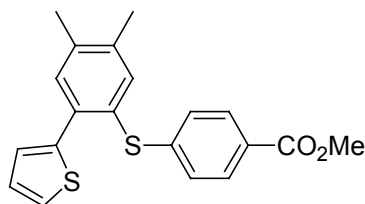
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 142.9 (C_q), 138.8 (C_q), 138.6 (C_q), 137.6 (C_q), 136.4 (CH), 135.4 (C_q), 131.5 (CH), 129.0 (2 CH), 128.8 (C_q), 128.5 (2 CH), 128.0 (2 CH), 127.8 (2 CH), 127.6 (CH), 125.5 (CH), 73.0 (OCH₂), 70.4 (OCH₂), 33.6 (CH₂), 29.7 (CH₂), 27.9 (CH₂), 19.6 (CH₃), 19.3 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 91 (100), 105 (24), 158 (24), 205 (19), 225 (91), 267 (32), 376 (49, M⁺).

HRMS (EI): C₂₅H₂₈OS: ber.: m/z = 376.1861, gef.: m/z = 376.1856.

IR (neat): 3060 (m), 3029 (m), 3004 (m), 2936 (s), 2858 (s), 1583 (s), 1478 (s), 1452 (s), 1383 (m), 1363 (m), 1104 (s), 1085 (s), 1025 (s), 880 (m), 737 (s), 696 (s).

Synthese von 4-((4,5-Dimethyl-2-(2-thienyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (83s)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (56 mg, 0.0907 mmol, 50 mol%), ZnI_2 (140 mg, 0.439 mmol), Zink-Staub (20 mg, 0.306 mmol), 4-(((2-Thienyl)ethinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79q**) (50 mg, 0.182 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 4.8 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 2 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydro-aromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (50 mg, 0.220 mmol, 1.2 eq.) in Benzol (5.0 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde **83s** (44 mg, 0.124 mmol, 68 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.28.

Smpkt.: 118-119 °C.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: ber.: C: 67.76 %, H: 5.12 %; gef.: C: 67.77 %, H: 5.25 %.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.74 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.31 (s, 1 H), 7.28 (s, 1 H), 7.15 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1 H), 7.04 (dd, J = 3.7 Hz, 1.1 Hz, 1 H), 6.98 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 6.87 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 1 H), 3.76 (s, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 2.16 (s, 3 H).

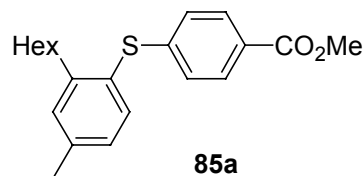
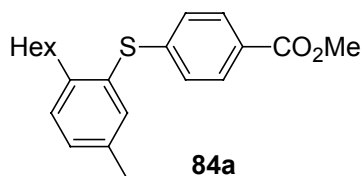
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 166.9 (CO_2Me), 145.7 (C_q), 141.3 (C_q), 138.7 (C_q), 137.9 (CH), 137.8 (C_q), 136.3 (C_q), 132.8 (CH), 130.0 (2 CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (C_q), 126.6 (2 CH), 126.4 (C_q), 126.0 (CH), 52.1 (OCH_3), 19.7 (Ar- CH_3), 19.4 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 262 (54), 309 (100), 354 (61, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: ber.: m/z = 354.0748, gef.: m/z = 354.0760.

IR (neat): 2949 (m), 1714 (s), 1592 (s), 1561 (w), 1480 (m), 1432 (s), 1399 (s), 1277 (s), 1112 (s), 898 (w), 874 (w), 848 (m), 830 (m), 756 (s), 695 (s).

4-((2-Hexyl-5-methylphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (84a) und 4-((2-Hexyl-4-methylphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (85a)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 4-((1-Octinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (90 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 6.1 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der

Regioisomere **84a** und **85a** (74 mg, 0.221 mmol, 68 %) als farbloses Öl erhalten (**84a** : **85a** = 60 : 40, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$).

R_f (Pentan / Et₂O = 20 / 1) = 0.31.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃): Signale von **84a**: δ = 7.89-7.83 (m, 2 H), 7.31 (s, 1 H), 7.22 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.18-7.14 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.09-7.02 (m, 2 H), 3.88 (s, 3 H), 2.69 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.30 (s, 3 H), 1.52 (pent, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.35-1.18 (m, 6 H), 0.85 (t, J = 6.7 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85a**: δ = 7.39 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 3.87 (s, 3 H), 2.38 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85a** sind nicht aufgelöst).

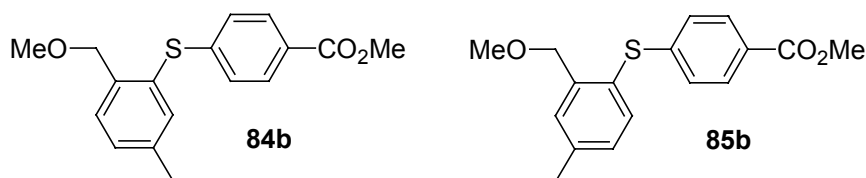
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃): Signale von **84a**: δ = 166.9 (CO₂Me), 145.8 (C_q), 143.8 (C_q), 136.9 (C_q), 136.8 (CH), 130.7 (CH), 130.2 (CH), 130.1 (2 CH), 129.8 (C_q), 126.9 (C_q), 126.4 (2 CH), 52.1 (OCH₃), 33.9 (CH₂), 31.7 (CH₂), 31.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 22.7 (CH₂), 20.9 (Ar-CH₃), 14.2 (CH₃). Zusätzliche Signale von **85a**: δ = 147.0 (C_q), 146.3 (C_q), 140.1 (C_q), 136.7 (CH), 131.3 (CH), 130.1 (2 CH), 128.2 (CH), 126.7 (C_q), 126.5 (C_q), 126.0 (2 CH), 34.4 (CH₂), 31.3 (CH₂), 29.3 (CH₂), 21.4 (Ar-CH₃) (die restlichen Signale von **85a** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 211 (35), 225 (27), 271 (21), 311 (5), 342 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₁H₂₆O₂S: ber: m/z = 342.1653, gef.: m/z = 342.1640.

IR (neat): 2953 (s), 2927 (s), 2856 (m), 1723 (s), 1594 (s), 1562 (w), 1434 (m), 1275 (s), 1109 (s), 845 (m), 824 (m), 760 (s).

Synthese von 4-(2-Methoxymethyl-5-methylphenylsulfanyl)benzoesäuremethylester (**84b**) und 4-(2-Methoxymethyl-4-methylphenylsulfanyl)benzoesäuremethylester (**85b**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI₂ (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((3-Methoxy-1-propinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79f**) (77 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 6.1 eq.) in CH₂Cl₂ (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84b** und **85b** (41 mg, 0.136 mmol, 41 %) als farbloses Öl erhalten (**84b** : **85b** = 59 : 41, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$). Isomerenangereicherte Proben von **84b** und **85b** wurden durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

4-(2-Methoxymethyl-5-methylphenylsulfanyl)benzoesäuremethylester (**84b**) (**84b** : **85b** = 86 : 14, weißer Feststoff)

R_f (Pentan / Et₂O = 10 / 1) = 0.22.

Smpkt.: 74-76°C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.46 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.32 (s, 1 H), 7.24 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.09 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 4.51 (s, 2 H), 3.88 (s, 3 H), 3.34 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 167.0 (CO_2Me), 144.9 (C_q), 138.9 (C_q), 138.9 (C_q), 136.5 (CH), 130.7 (CH), 130.3 (2 CH), 129.9 (C_q), 129.2 (CH), 127.4 (C_q), 126.9 (2 CH), 72.5 (OCH_2), 58.6 (OCH_3), 52.3 (CO_2CH_3), 21.1 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 119 (26), 167 (12), 211 (100), 255 (41), 269 (13), 302 (58, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: ber.: m/z = 302.0977, gef.: m/z = 302.0981.

IR (neat): 2990 (m), 2951 (m), 2863 (m), 2831 (m), 1711 (s), 1592 (s), 1560 (m), 1488 (m), 1432 (s), 1398 (s), 1373 (s), 1277 (s), 1111 (s), 852 (m), 838 (m), 830 (s), 760 (s).

4-(2-Methoxymethyl-4-methylphenylsulfanyl)benzoesäuremethylester (**85b**)

(**85b** : **84b** = 92 : 8, farbloses Öl)

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.22.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.44-7.39 (m, 2 H), 7.15 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.05 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 4.52 (s, 2 H), 3.88 (s, 3 H), 3.36 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H).

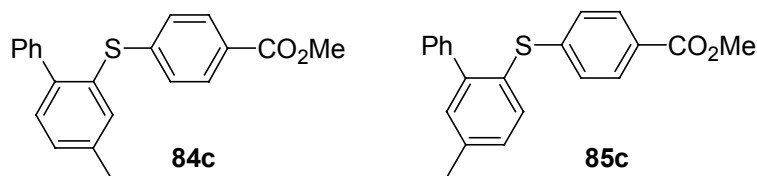
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 166.9 (CO_2Me), 145.3 (C_q), 141.9 (C_q), 140.4 (C_q), 136.4 (CH), 130.2 (2 CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 127.1 (C_q), 126.3 (2 CH), 126.0 (C_q), 72.5 (OCH_2), 58.7 (OCH_3), 52.2 (CO_2CH_3), 21.5 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 167 (12), 211 (100), 255 (33), 269 (10), 302 (47, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: ber.: m/z = 302.0977, gef.: m/z = 302.0988.

IR (neat): 2924 (m), 1722 (s), 1594 (s), 1434 (m), 1373 (s), 1276 (s), 1109 (s), 760 (m).

Synthese von 4-((4-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**84c**) und 4-((5-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**85c**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (86 mg, 0.320 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 6.3 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zutropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84c** und **85c** (86 mg, 0.257 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten (**84c** : **85c** = 89 : 11, bestimmt durch ^1H -NMR).

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.24.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): Signale von **84c**: δ = 7.86 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.39 (s, 1 H), 7.37-7.29 (m, 6 H), 7.27 (d, J = 8.1 Hz, 1 H), 7.12 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 2.39 (s, 3 H). Zusätzliche Signale von **85c**: δ = 7.49 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.21 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 2.45 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85c** sind nicht aufgelöst).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): Signale von **84c**: δ = 166.9 (CO_2Me), 145.0 (C_q), 143.1 (C_q), 140.6 (C_q), 138.5 (C_q), 135.6 (CH), 131.1 (CH), 130.7 (C_q), 130.0 (2 CH), 129.9 (CH), 129.4 (2 CH), 127.9 (2 CH), 127.8 (2 CH), 127.4 (CH), 127.3 (C_q), 52.2 (OCH_3), 21.1 (Ar- CH_3).

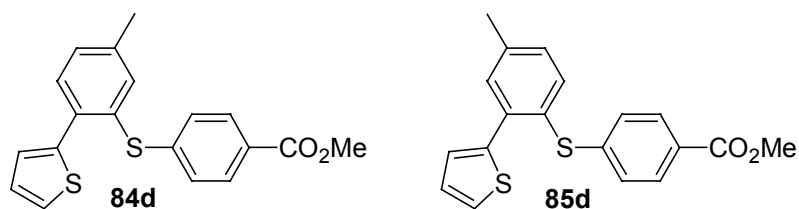
Zusätzliche Signale von **85c**: δ = 146.2 (C_q), 145.6 (C_q), 140.8 (C_q), 139.5 (C_q), 135.8 (CH), 132.1 (CH), 129.3 (2 CH), 127.5 (CH), 127.2 (2 CH), 21.3 (Ar-CH₃) (die restlichen Signale von **85c** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 184 (13), 199 (7), 242 (10), 274 (7), 303 (16), 334 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₁H₁₈O₂S: ber.: m/z = 334.1027, gef.: m/z = 334.1059.

IR (neat): 3025 (w), 2950 (w), 1721 (s), 1593 (s), 1561 (w), 1477 (m), 1434 (m), 1400 (m), 1276 (s), 1109 (s), 911 (w), 870 (w), 845 (w), 826 (m), 761 (s), 733 (m), 701 (s).

Synthese von 4-((5-Methyl-2-(2-thienyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (84d) und 4-((4-Methyl-2-(2-thienyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (85d)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (225 mg, 0.365 mmol, 50 mol%), ZnI₂ (560 mg, 1.75 mmol), Zink-Staub (75 mg, 1.15 mmol), 4-(((2-Thienyl)ethinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79q**) (200 mg, 0.729 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.10 ml, 68 mg, 1.00 mmol, 1.4 eq.) in CH₂Cl₂ (4.0 ml) 2 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (230 mg, 1.01 mmol, 1.4 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84d** und **85d** (225 mg, 0.661 mmol, 91 %) als weißer Feststoff erhalten (**84d** : **85d** = 90 : 10, bestimmt durch ¹H-NMR).

R_f (Pentan / Et₂O = 20 / 1) = 0.17.

Smpkt.: 78-79 °C.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Signale von **84d**: δ = 7.94-7.89 (m, 2 H), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 7.42 (s, 1 H), 7.30 (dd, J = 5.0 Hz, 0.9 Hz, 1 H), 7.26 (dd, J = 8.0, 1.7 Hz, 1 H), 7.21 (dd, J = 3.7, 0.9 Hz, 1 H), 7.20-7.16 (m, 2 H), 7.02 (dd, J = 5.0, 3.7 Hz, 1 H), 3.91 (s, 3 H), 2.38 (s, 3 H). Zusätzliche Signale von **85d**: δ = 7.49 (d, J = 1.6 Hz, 1 H), 7.14 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 3.90 (s, 3 H), 2.25 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85d** sind nicht aufgelöst).

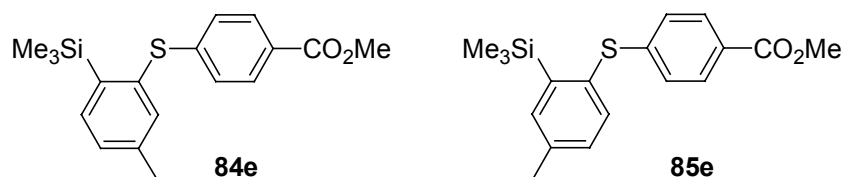
¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): Signale von **84d**: δ = 166.6 (CO₂Me), 145.6 (C_q), 141.1 (C_q), 138.8 (C_q), 136.4 (CH), 135.3 (C_q), 131.3 (CH), 130.2 (C_q), 130.1 (CH), 130.0 (2 CH), 127.4 (2 CH), 127.3 (CH), 127.2 (C_q), 126.8 (CH), 126.1 (CH), 52.0 (OCH₃), 20.9 (Ar-CH₃). Zusätzliche Signale von **85d**: δ = 145.3 (C_q), 141.2 (C_q), 139.7 (C_q), 138.4 (C_q), 136.6 (CH), 132.3 (CH), 129.6 (CH), 126.8 (2 CH), 126.3 (CH), 21.2 (Ar-CH₃) (die restlichen Signale von **85d** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 248 (13), 295 (42), 340 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₁₉H₁₆O₂S₂: ber.: m/z = 340.0592, gef.: m/z = 340.0595.

IR (neat): 2950 (s), 1715 (s), 1592 (s), 1560 (w), 1476 (m), 1432 (s), 1398 (s), 1277 (s), 1112 (s), 956 (w), 898 (w), 847 (m), 815 (s), 755 (s), 702 (s), 689 (s).

Synthese von 4-((5-Methyl-2-(trimethylsilyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (84e) und 4-((4-Methyl-2-(trimethylsilyl)phenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (85e)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 11 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-Trimethylsilanylethynylsulfanylbenzoesäuremethyl-ester (**79g**) (80 mg, 0.302 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.30 ml, 204 mg, 3.00 mmol, 9.9 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84e** und **85e** (80 mg, 0.242 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten (**84e** : **85e** = 93 : 7, bestimmt durch ^1H -NMR).

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.29.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): Signale von **84e**: δ = 7.87 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 7.53 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.33 (s, 1 H), 7.22 (d, J = 7.5 Hz, 1 H), 7.05 (d, J = 8.6 Hz, 2 H), 3.88 (s, 3 H), 2.32 (s, 3 H), 0.29 (s, 9 H). Zusätzliche Signale von **85e**: δ = 7.44 (s, 1 H), 7.40 (d, J = 7.9 Hz, 1 H), 7.01 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 2.40 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85e** sind nicht aufgelöst).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): Signale von **84e**: δ = 166.9 (CO_2Me), 146.9 (C_q), 142.8 (C_q), 140.8 (C_q), 137.4 (C_q), 137.3 (CH), 135.9 (CH), 130.1 (2 CH), 129.6 (CH), 126.8 (C_q), 126.3 (2 CH), 52.1 (OCH_3), 21.2 (Ar- CH_3), 0.2 (3 Si- CH_3). Zusätzliche Signale von **85e**: δ = 137.1 (CH), 136.8 (CH), 131.5 (CH), 125.8 (2 CH), 21.5 (Ar- CH_3) (die restlichen Signale von **85e** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 241 (12), 299 (17), 315 (100), 330 (41, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SSi}$: ber.: m/z = 330.1110, gef.: m/z = 330.1125.

IR (neat): 2952 (s), 2897 (m), 1723 (s), 1594 (s), 1561 (m), 1537 (w), 1490 (m), 1435 (s), 1400 (m), 1373 (m), 1259 (s), 1109 (s), 876 (s), 841 (s), 760 (s).

Synthese von 1-Hexyl-4-methyl-2-(phenylsulfanyl)benzol (84f) und 2-Hexyl-4-methyl-1-(phenylsulfanyl)benzol (85f)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (12 mg, 0.184 mmol), ((1-Octynyl)sulfanyl)benzol (**79a**) (70 mg, 0.321 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 6.2 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und 120 mg (0.529 mmol, 1.6 eq.) DDQ in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde

eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84f** und **85f** (55 mg, 0.193 mmol, 60 %) als farbloses Öl erhalten (**84f** : **85f** = 60 : 40, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$).

R_f (Pentan) = 0.40.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): Signale von **84f**: δ = 7.36-7.18 (m, 6 H), 7.17 (s, 1 H), 7.13 (dd, J = 7.6, 1.0 Hz, 1 H), 2.80 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 1.67-1.59 (m, 2 H), 1.43-1.31 (m, 6 H), 0.94 (t, J = 6.9 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85f**: δ = 7.04 (dd, J = 7.8, 1.3 Hz, 1 H), 2.41 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85f** sind nicht aufgelöst).

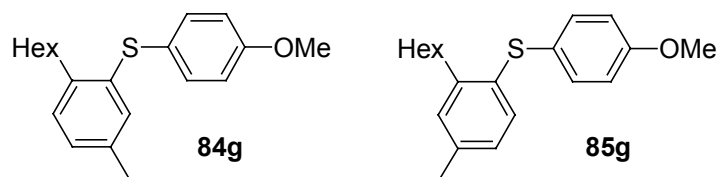
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): Signale von **84f**: δ = 142.2 (C_q), 138.6 (C_q), 136.5 (C_q), 134.7 (CH), 132.7 (C_q), 129.8 (CH), 129.2 (2 CH), 129.1 (2 CH), 128.6 (CH), 126.1 (CH), 33.9 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 22.7 (CH_2), 20.9 (Ar- CH_3), 14.2 (CH_3). Zusätzliche Signale von **85f**: δ = 145.6 (C_q), 138.3 (C_q), 137.7 (C_q), 135.0 (CH), 130.9 (CH), 129.0 (2 CH), 127.8 (CH), 125.8 (CH), 34.4 (CH_2), 31.2 (CH_2), 29.4 (CH_2), 21.3 (Ar- CH_3) (die restlichen Signale von **85f** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 197 (8), 211 (55), 284 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{S}$: ber.: m/z = 284.1599, gef.: m/z = 284.1589.

IR (neat): 3058 (w), 3014 (w), 2955 (s), 2926 (s), 2856 (s), 1602 (w), 1583 (m), 1477 (s), 1440 (s), 816 (m), 738 (s), 690 (s).

Synthese von 1-Hexyl-2-((4-methoxyphenyl)sulfanyl)-4-methylbenzol (**84g**) und 2-Hexyl-1-((4-methoxyphenyl)sulfanyl)-4-methylbenzol (**85g**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (20 mg, 0.306 mmol), 1-Methoxy-4-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79c**) (80 mg, 0.322 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 6.2 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 40 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84g** und **85g** (62 mg, 0.197 mmol, 61 %) als farbloses Öl erhalten (**84g** : **85g** = 65 : 35, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$).

R_f (Pentan / Et_2O = 40 / 1) = 0.43.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): Signale von **84g**: δ = 7.22-7.18 (m, 2 H), 6.98 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.84 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.82-6.71 (m, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 2.67-2.60 (m, 2 H), 2.10 (s, 3 H), 1.54-1.43 (m, 2 H), 1.32-1.15 (m, 6 H), 0.83 (t, J = 6.6 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85g**: δ = 7.17-7.13 (m, 2 H), 6.94-6.91 (m, 2 H), 3.69 (s, 3 H), 2.19 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85g** sind nicht aufgelöst).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): Signale von **84g**: δ = 159.4 (C-OMe), 139.5 (C_q), 136.2 (C_q), 135.9 (C_q), 134.0 (2 CH), 131.1 (CH), 129.4 (CH), 127.6 (CH), 125.9 (C_q), 115.0 (2 CH), 55.5 (OCH_3), 33.7 (CH_2), 31.9 (CH_2), 30.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 22.8 (CH_2), 21.1 (Ar- CH_3), 14.3 (CH_3). Zusätzliche Signale von **85g**: δ = 159.1 (C-OMe), 143.1 (C_q), 136.9 (C_q), 133.3 (2 CH), 132.3 (C_q), 131.6 (CH), 130.5 (CH), 127.5 (CH), 126.8 (C_q), 115.0 (2 CH), 34.2

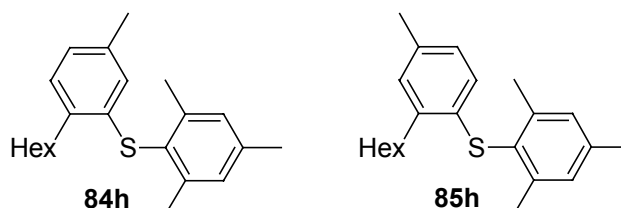
(CH₂), 30.8 (CH₂), 29.5 (CH₂), 21.2 (Ar-CH₃) (die restlichen Signale von **85g** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 149 (7), 241 (15), 314 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₀H₂₆OS: ber.: m/z = 314.1704, gef.: m/z = 314.1692.

IR (neat): 3003 (m), 2955 (s), 2927 (s), 2856 (s), 1593 (s), 1572 (m), 1493 (s), 1463 (s), 1441 (m), 1288 (s), 1246 (s), 878 (w), 827 (s).

Synthese von 2-((2-Hexyl-5-methylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-trimethylbenzol (84h**) und 2-((2-Hexyl-4-methylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-trimethylbenzol (**85h**)**



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (100 mg, 0.162 mmol, 20 mol%), ZnI₂ (240 mg, 0.752 mmol), Zink-Staub (30 mg, 0.458 mmol), 1,3,5-Trimethyl-2-((1-octinyl)sulfanyl)benzol (**79j**) (210 mg, 0.806 mmol) und Isopren (0.20 ml, 136 mg, 2.00 mmol, 2.5 eq.) in CH₂Cl₂ (2.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (274 mg, 1.21 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84h** und **85h** (210 mg, 0.643 mmol, 82 %) als farbloses Öl erhalten (**84h** : **85h** = 81 : 19, bestimmt durch ¹H-NMR). Eine isomerenangereicherte Probe von **84h** (**84h** : **85h** = 89 : 11) wurde durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

R_f (Pentan) = 0.76.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): Signale von **84h**: δ = 7.04-7.00 (m, 3 H), 6.81 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 6.23 (s, 1 H), 2.76 (t, J = 7.9 Hz, 2 H), 2.36 (s, 6 H), 2.33 (s, 3 H), 2.10 (s, 3 H), 1.73-1.66 (m, 2 H), 1.47-1.40 (m, 2 H), 1.39-1.31 (m, 4 H), 0.91 (t, J = 7.1 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85h**: δ = 6.96 (s, 1 H), 6.73 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 6.32 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 2.24 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85h** sind nicht aufgelöst).

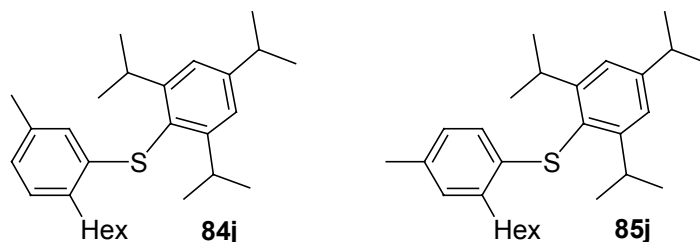
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ = 143.9 (2 C_q), 139.0 (C_q), 136.7 (C_q), 136.7 (C_q), 136.0 (C_q), 129.4 (2 CH), 129.1 (CH), 127.5 (C_q), 125.4 (CH), 125.1 (CH), 33.5 (CH₂), 31.9 (CH₂), 30.1 (CH₂), 29.5 (CH₂), 22.8 (CH₂), 21.8 (2 Ar-CH₃), 21.3 (Ar-CH₃), 21.2 (Ar-CH₃), 14.3 (CH₃) (Signale von **84h**, die Signale des Nebenisomers **85h** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 149 (15), 225 (13), 240 (20), 253 (44), 326 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₂H₃₀S: ber.: m/z = 326.2068, gef.: m/z = 326.2095.

IR (neat): 2955 (s), 2926 (s), 2856 (s), 1602 (m), 1570 (w), 1484 (s), 1464 (s), 1376 (m), 877 (w), 850 (m), 813 (m).

Synthese von 2-((2-Hexyl-5-methylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-triisopropylbenzol (**84j**) und 2-((2-Hexyl-4-methylphenyl)sulfanyl)-1,3,5-triisopropylbenzol (**85j**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (30 mg, 0.0486 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (75 mg, 0.235 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 1,3,5-Triisopropyl-2-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79i**) (84 mg, 0.244 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.10 ml, 68 mg, 1.00 mmol, 4.1 eq.) in CH_2Cl_2 (0.80 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.4 eq.) in Benzol (10 ml) zuge-tropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84j** und **85j** (80 mg, 0.195 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten (**84j** : **85j** = 86 : 14, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$). Eine isomerenangereicherte Probe von **84j** (**84j** : **85j** = 96 : 4) wurde durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

R_f (Pentan) = 0.79.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): Signale von **84j**: δ = 7.13 (s, 2 H), 7.02 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.76 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.21 (s, 1 H), 3.62 (sept, J = 7.3 Hz, 2 H), 2.96 (sept, J = 6.8 Hz, 1 H), 2.79 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 2.09 (s, 3 H), 1.73 (pent, J = 7.8 Hz, 2 H), 1.49-1.35 (m, 6 H), 1.32 (d, J = 6.8 Hz, 6 H), 1.16 (d, J = 7.3 Hz, 12 H), 0.93 (t, J = 7.0 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85j**: δ = 6.96 (s, 1 H), 6.74 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 6.29 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85j** sind nicht aufgelöst).

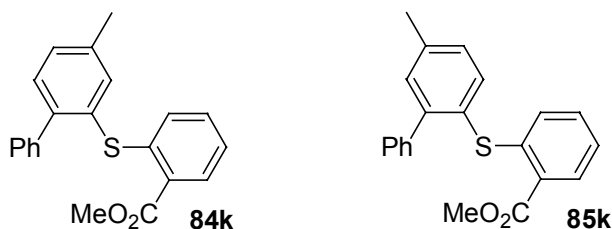
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 153.9 (2 C_q), 150.6 (C_q), 138.5 (C_q), 135.9 (C_q), 135.8 (C_q), 128.9 (CH), 125.7 (CH), 125.3 (C_q), 125.0 (CH), 122.3 (2 CH), 34.5 (CH), 33.4 (CH_2), 32.0 (CH_2), 31.8 (2 CH), 30.0 (CH_2), 29.4 (CH_2), 24.4 (4 CH_3), 24.1 (2 CH_3), 22.8 (CH_2), 21.2 (Ar- CH_3), 14.3 (CH_3) (Signale von **84j**, die Signale des Nebenisomers **85j** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 149 (9), 410 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{S}$: ber.: m/z = 410.3007, gef.: m/z = 410.3031.

IR (neat): 3045 (w), 2961 (s), 2928 (s), 2869 (s), 1599 (m), 1563 (w), 1484 (m), 1463 (s), 938 (w), 877 (m), 813 (w).

Synthese von 2-((4-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**84k**) und 2-((5-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**85k**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (43 mg, 0.0697 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 2-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester

(79s) (188 mg, 0.701 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.30 ml, 204 mg, 3.00 mmol, 4.3 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (10 ml) gelöst und DDQ (240 mg, 1.06 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (15 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84k** und **85k** (179 mg, 0.535 mmol, 74 %) als farbloses Öl erhalten (**84k** : **85k** = 89 : 11, bestimmt durch ^1H -NMR).

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.20.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): Signale von **84k**: δ = 7.91 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1 H), 7.53 (s, 1 H), 7.41-7.36 (m, 3 H), 7.34-7.23 (m, 5 H), 7.13-7.07 (m, 1 H), 6.91 (d, J = 8.0 Hz, 1 H), 3.09 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H). Zusätzliche Signale von **85k**: δ = 7.59 (d, J = 7.8 Hz, 1 H), 6.88 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 2.47 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85k** sind nicht aufgelöst).

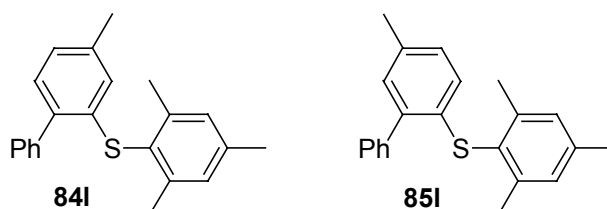
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): Signale von **84k**: δ = 166.7 (CO_2Me), 144.2 (C_q), 143.4 (C_q), 140.5 (C_q), 138.5 (C_q), 137.5 (CH), 132.1 (CH), 131.2 (CH), 130.9 (C_q), 130.8 (CH), 130.3 (CH), 129.3 (2 CH), 128.1 (CH), 127.7 (2 CH), 127.1 (CH), 126.9 (C_q), 124.0 (CH), 52.0 (OCH_3), 20.9 (Ar- CH_3). Zusätzliche Signale von **85k**: δ = 147.1 (C_q), 143.9 (C_q), 143.8 (C_q), 140.7 (C_q), 139.7 (C_q), 137.3 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (2 CH), 127.2 (CH), 123.9 (CH), 21.3 (Ar- CH_3) (die restlichen Signale von **85k** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 84 (54), 105 (6), 273 (7), 303 (5), 334 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 334.1027, gef.: m/z = 334.1022.

IR (neat): 3059 (m), 3024 (m), 2950 (m), 2921 (m), 1716 (s), 1587 (m), 1562 (m), 1476 (s), 1461 (s), 1435 (s), 1381 (w), 1272 (s), 1251 (s), 1144 (s), 1107 (s), 1058 (s), 1041 (s), 910 (s), 870 (w), 825 (s), 795 (w), 767 (s), 736 (s), 702 (s).

Synthese von 4-Methyl-2-((2,4,6-trimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**84l**) und 3-Methyl-6-((2,4,6-trimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**85l**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (50 mg, 0.0810 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (130 mg, 0.407 mmol), Zink-Staub (20 mg, 0.306 mmol), 1,3,5-Trimethyl-2-((2-phenylethynyl)sulfanyl)benzol (**79k**) (100 mg, 0.396 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.10 ml, 68 mg, 1.00 mmol, 2.5 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (180 mg, 0.793 mmol, 2.0 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde eine Mischung der Regioisomere **84l** und **85l** (92 mg, 0.289 mmol, 73 %) als weißer Feststoff erhalten. (**84l** : **85l** = 87 : 13, bestimmt durch ^1H -NMR; Smpkt.: 111-114 °C). Eine analysenreine Probe von **84l** und ein Einkristall, der sich für die Röntgen-beugung eignete, wurde durch Umkristallisation aus Pentan erhalten.

4-Methyl-2-((2,4,6-trimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**84l**)

Smpkt.: 120-121 °C.

R_f(Pentan) = 0.12.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.56-7.52 (m, 2 H), 7.50-7.45 (m, 2 H), 7.40 (tt, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1 H), 7.12 (d, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.00 (s, 2 H), 6.94 (dd, *J* = 7.6, 0.7 Hz, 1 H), 6.35 (s, 1 H), 2.35 (s, 6 H), 2.33 (s, 3 H), 2.19 (s, 3 H).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 143.7 (2 C_q), 140.8 (C_q), 139.1 (C_q), 137.7 (C_q), 137.4 (C_q), 136.7 (C_q), 130.2 (CH), 129.5 (2 CH), 129.4 (2 CH), 128.2 (2 CH), 127.7 (C_q), 127.5 (CH), 125.5 (CH), 125.2 (CH), 21.8 (2 Ar-CH₃), 21.4 (Ar-CH₃), 21.3 (Ar-CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 84 (17), 119 (7), 150 (33), 318 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₂H₂₂S: ber.: *m/z* = 318.1442, gef.: *m/z* = 348.1436.

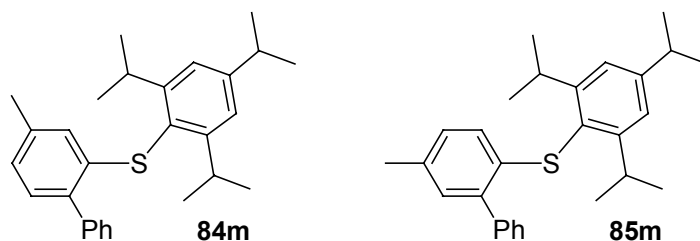
IR (neat): 3055 (m), 3024 (m), 2916 (m), 1601 (m), 1474 (s), 1440 (m), 1379 (w), 870 (w), 856 (m), 820 (s), 764 (s), 700 (s).

3-Methyl-6-((2,4,6-trimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**85l**)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): zusätzliche Signale von **85l** im Rohprodukt: δ = 7.11 (d, *J* = 1.4 Hz, 1 H), 6.94 (dd, *J* = 8.0, 1.4 Hz, 1 H), 6.49 (d, *J* = 8.0 Hz, 1 H), 2.39 (s, 6 H), 2.36 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85l** sind nicht aufgelöst).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): Zusätzliche Signale von **85l** im Rohprodukt: δ = 134.1 (C_q), 131.1 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 125.0 (CH), 20.9 (Ar-CH₃) (die restlichen Signale von **85l** sind nicht aufgelöst).

Synthese von 4-Methyl-2-((2,4,6-triisopropylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**84m**) und 3-Methyl-6-((2,4,6-triisopropylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**85m**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (17 mg, 0.0275 mmol, 10 mol%), ZnI₂ (40 mg, 0.125 mmol), Zink-Staub (7 mg, 0.107 mmol), 1,3,5-Triisopropyl-2-((2-phenylethynyl)sulfanyl)benzol (**79m**) (93 mg, 0.276 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.10 ml, 68 mg, 1.00 mmol, 3.6 eq.) in CH₂Cl₂ (0.40 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.9 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84m** und **85m** (93 mg, 0.231 mmol, 84 %) als weißer Feststoff erhalten (**84m** : **85m** = 92 : 8, bestimmt durch ¹H-NMR). Eine isomerenangereicherte Probe von **84m** (**84m** : **85m** = 96 : 4) wurde durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

R_f (Pentan) = 0.29.

Smpkt.: 71-74 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): Signale von **84m**: δ = 7.58-7.54 (m, 2 H), 7.50-7.46 (m, 2 H), 7.40 (tt, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 1 H), 7.12-7.08 (m, 3 H), 6.91 (d, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 6.32 (s, 1 H), 3.63 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 2.95 (sept, *J* = 6.9 Hz, 1 H), 2.16 (s, 3 H), 1.31 (d, *J* = 6.9 Hz, 6 H),

1.14 (d, $J = 6.8$ Hz, 12 H). Zusätzliche Signale von **85m**: $\delta = 7.04$ (s, 1 H), 6.41 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 2.30 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85m** sind nicht aufgelöst).

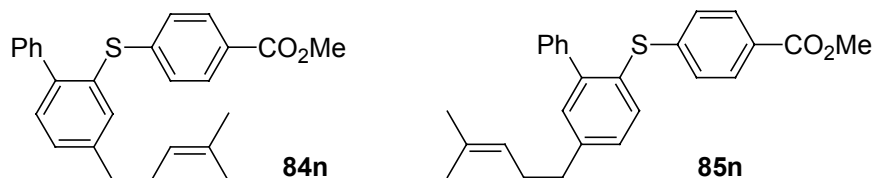
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.8$ (2 C_q), 150.6 (C_q), 140.9 (C_q), 138.5 (C_q), 137.5 (C_q), 136.8 (C_q), 130.1 (CH), 129.6 (2 CH), 128.2 (2 CH), 127.4 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (C_q), 125.2 (CH), 122.3 (2 CH), 34.4 (CH), 31.8 (2 CH), 24.4 (4 CH_3), 24.1 (2 CH_3), 21.3 (Ar- CH_3) (Signale von **84m**, die Signale des Nebenisomers **85m** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 387 (8), 402 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{S}$: ber.: $m/z = 402.2381$, gef.: $m/z = 402.2385$.

IR (neat): 3054 (w), 3025 (w), 2962 (s), 2926 (s), 2868 (s), 1598 (s), 1562 (w), 1474 (s), 1464 (s), 1443 (m), 1383 (m), 1361 (m), 879 (m), 869 (m), 814 (m), 765 (s), 700 (s).

Synthese von 4-((4-(4-Methyl-3-pentenyl)(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (84n**) und 4-((5-(4-Methyl-3-pentenyl)(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**85n**)**



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (86 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und Myrcen (Reinheit 90 %, 0.10 ml, 72 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 10 / 1$) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84n** und **85n** (93 mg, 0.231 mmol, 71 %) als farbloses Öl erhalten (**84n** : **85n** = 88 : 12, bestimmt durch Integration über die Ar- CH_2 Signale im $^{13}\text{C-NMR}$).

R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 10 / 1$) = 0.49.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.76$ -7.69 (m, 2 H), 7.28 (d, $J = 1.3$ Hz, 1 H), 7.26-7.12 (m, 7 H), 7.01-6.95 (m, 2 H), 5.10-5.00 (m, 1 H), 3.77 (s, 3 H), 2.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H), 2.21 (q, $J = 7.3$ Hz, 2 H), 1.58 (d, $J = 1.4$ Hz, 3 H), 1.46 (d, $J = 0.9$ Hz, 3 H) (Signale von **84n**, die Signale des Nebenisomers **85n** sind nicht aufgelöst).

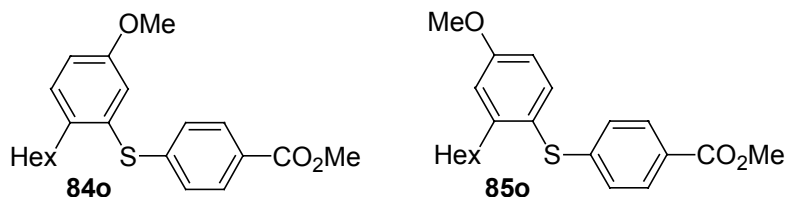
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): Signale von **84n**: $\delta = 166.8$ (CO_2Me), 145.1 (C_q), 143.4 (C_q), 143.0 (C_q), 140.6 (C_q), 135.3 (CH), 132.6 (C_q), 131.1 (CH), 130.4 (C_q), 130.0 (2 CH), 129.4 (2 CH), 129.4 (CH), 127.9 (2 CH), 127.6 (2 CH), 127.4 (CH), 127.2 (C_q), 123.3 (CH), 52.1 (OCH_3), 35.6 (Ar- CH_2), 29.9 (CH_2), 25.8 (CH_3), 17.8 (CH_3). Zusätzliche Signale von **85n**: $\delta = 146.0$ (C_q), 145.5 (C_q), 143.9 (C_q), 135.7 (CH), 134.6 (C_q), 132.7 (C_q), 131.5 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (2 CH), 129.3 (2 CH), 128.8 (CH), 127.5 (2 CH), 127.4 (2 CH), 127.3 (CH), 123.4 (C_q), 35.9 (Ar- CH_2) (die restlichen Signale von **85n** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 165 (19), 197 (16), 274 (26), 333 (100), 402 (60, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$: ber.: $m/z = 402.1653$, gef.: $m/z = 402.1646$.

IR (neat): 3058 (m), 3025 (m), 2950 (s), 2926 (s), 2856 (m), 1721 (ss), 1593 (s), 1561 (m), 1489 (m), 1475 (s), 1435 (s), 1399 (m), 1377 (m), 1275 (ss), 1109 (s), 844 (m), 826 (m), 760 (s), 734 (s), 700 (s).

Synthese von 4-((2-Hexyl-5-methoxyphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**84o**) und 4-((2-Hexyl-4-methoxyphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**85o**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI₂ (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((1-Octinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (90 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und 2-Methoxy-1,3-butadien (0.10 ml, 83 mg, 0.984 mmol, 3.0 eq.) in CH₂Cl₂ (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 10 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84o** und **85o** (73 mg, 0.204 mmol, 62 %) als farbloses Öl erhalten (**84o** : **85o** = 85 : 15, bestimmt durch ¹H-NMR).

R_f (Pentan / Et₂O = 10 / 1) = 0.56.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale von **84o**: δ = 7.91-7.83 (m, 2 H), 7.23 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 7.14-7.08 (m, 2 H), 7.01 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 6.91 (dd, *J* = 8.5, 2.8 Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H), 3.75 (s, 3 H), 2.66 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H), 1.59-1.45 (m, 2 H), 1.35-1.16 (m, 6 H), 0.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85o**: δ = 7.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 1 H), 6.79 (dd, *J* = 8.5, 2.9 Hz, 1 H), 3.87 (s, 3 H), 3.85 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85o** sind nicht aufgelöst).

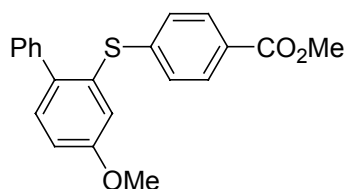
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Signale von **84o**: δ = 166.9 (CO₂Me), 158.3 (C-OMe), 145.2 (C_q), 138.6 (C_q), 131.1 (C_q), 131.1 (CH), 130.2 (2 CH), 127.1 (C_q), 126.8 (2 CH), 120.5 (CH), 115.8 (CH), 55.5 (OCH₃), 52.1 (CO₂CH₃), 33.5 (CH₂), 31.7 (CH₂), 31.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃). Zusätzliche Signale von **85o**: δ = 167.0 (CO₂Me), 161.1 (C-OMe), 149.3 (C_q), 146.9 (C_q), 138.7 (CH), 130.0 (2 CH), 126.5 (C_q), 125.3 (2 CH), 120.4 (C_q), 116.1 (CH), 112.7 (CH), 55.4 (OCH₃), 52.1 (CO₂CH₃), 34.7 (CH₂), 31.1 (CH₂) (die restlichen Signale von **85o** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): *m/z* (%) = 228 (36), 241 (29), 255 (17), 287 (68), 327, 327 (6), 358 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₁H₂₆O₃S: ber.: *m/z* = 358.1603, gef.: *m/z* = 358.1612.

IR (neat): 2998 (m), 2953 (s), 2928 (s), 2856 (s), 1722 (s), 1594 (s), 1561 (m), 1491 (s), 1465 (s), 1435 (s), 1400 (m), 1276 (s), 1237 (s), 1109 (s), 877 (w), 846 (m), 825 (m), 760 (s).

Synthese von 4-((4-Methoxy(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**84p**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (86 mg, 0.320 mmol, 1.0 eq.) und 2-Methoxy-1,3-butadien (0.10 ml, 83 mg, 0.984 mmol, 3.1 eq.) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **84p** (78 mg, 0.223 mmol, 70 %) als farbloses Öl erhalten. Ein Regioisomer ließ sich nicht nachweisen.

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.28.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.35-7.27 (m, 6 H), 7.15 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.03 (d, J = 2.5 Hz, 1 H), 6.97 (dd, J = 8.4, 2.5 Hz, 1 H), 3.89 (s, 3 H), 3.79 (s, 3 H).

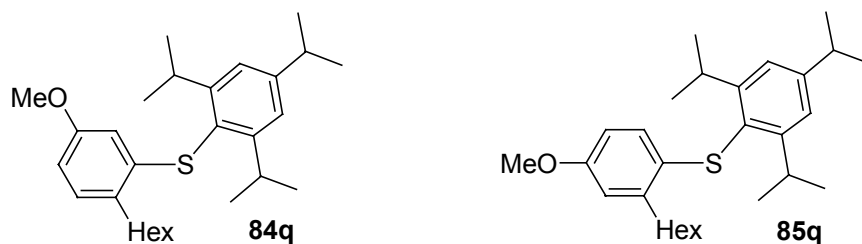
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.8 (CO_2Me), 159.4 (C-OMe), 144.1 (C_q), 140.3 (C_q), 138.0 (C_q), 132.4 (C_q), 132.1 (CH), 130.1 (2 CH), 129.6 (2 CH), 128.5 (2 CH), 128.0 (2 CH), 127.7 (C_q), 127.3 (CH), 119.3 (CH), 114.8 (CH), 55.6 (OCH_3), 52.2 (CO_2CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 215 (6), 258 (7), 319 (9), 350 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$: ber.: m/z = 350.0977, gef.: m/z = 350.0990.

IR (neat): 3061 (w), 3026 (w), 3001 (w), 2950 (m), 2837 (w), 1720 (s), 1593 (s), 1562 (m), 1480 (s), 1436 (s), 1400 (m), 1275 (s), 1224 (s), 1110 (s), 911 (m), 875 (m), 846 (m), 826 (m), 761 (s), 731 (s), 702 (s).

Synthese von 2-((2-Hexyl-5-methoxyphenyl)sulfanyl)-1,3,5-triisopropylbenzol (**84q**) und 2-((2-Hexyl-4-methoxyphenyl)sulfanyl)-1,3,5-triisopropylbenzol (**85q**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (15 mg, 0.0243 mmol, 14 mol %), ZnI_2 (40 mg, 0.125 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 1,3,5-Triisopropyl-2-((1-octynyl)sulfanyl)benzol (**79l**) (59 mg, 0.171 mmol, 1.0 eq.) und 2-Methoxy-1,3-butadien (0.10 ml, 83 mg, 0.984 mmol, 5.8 eq.) in CH_2Cl_2 (0.40 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (59 mg, 0.260 mmol, 1.5 eq.) in Benzol (5.0 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84q** und **85q** (25 mg, 0.0586 mmol, 34 %) als farbloses Öl erhalten (**84q** : **85q** = 96 : 4, bestimmt durch GC-Analyse).

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.77.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale von **84q**: δ = 7.11 (s, 2 H), 7.03 (d, J = 7.9 Hz, 1 H), 6.52 (dd, J = 7.9, 2.7 Hz, 1 H), 5.96 (d, J = 2.7 Hz, 1 H), 3.61 (sept, J = 6.9 Hz, 2 H), 3.53 (s, 3 H), 2.94 (sept, J = 7.2 Hz, 1 H), 2.76 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 1.78-1.66 (m, 2 H), 1.54-1.23 (m, 6 H), 1.29 (d, J = 7.2 Hz, 6 H), 1.15 (d, J = 6.9 Hz, 12 H), 0.92 (t, J = 7.1 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **85q**: δ = 6.72 (d, J = 2.4 Hz, 1 H), 6.39 (dd, J = 8.8 Hz, 2.4 Hz, 1 H), 6.32 (d, J = 8.8 Hz, 1 H), 3.52 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85q** sind nicht aufgelöst).

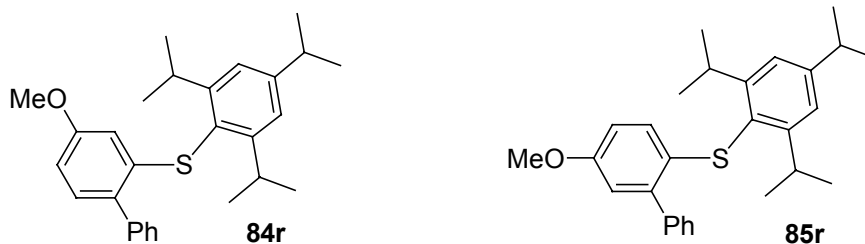
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.2 (C-OMe), 154.0 (2 C_q), 150.9 (C_q), 140.2 (C_q), 131.3 (C_q), 129.6 (CH), 125.1 (C_q), 122.4 (2 CH), 111.2 (CH), 109.4 (CH), 55.1 (OCH₃), 34.5 (CH), 32.9 (CH₂), 32.0 (CH₂), 31.8 (2 CH), 30.1 (CH₂), 29.3 (CH₂), 24.4 (4 CH₃), 24.1 (2 CH₃), 22.8 (CH₂), 14.3 (CH₃) (Signale von **84q**, die Signale des Nebenisomers **85q** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 271 (20), 313 (22), 426 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₂₈H₄₂OS: ber.: m/z = 426.2956, gef.: m/z = 426.2993.

IR (neat): 2960 (s), 2928 (s), 2869 (s), 1599 (s), 1572 (m), 1483 (s), 1464 (s), 1382 (m), 1362 (m), 1053 (s), 938 (w), 878 (m), 844 (w), 801 (w).

4-Methoxy-2-((2,4,6-triisopropylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**84r**) und 3-Methoxy-6-((2,4,6-triisopropylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**85r**)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (40 mg, 0.0648 mmol, 14 mol%), ZnI₂ (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (15 mg, 0.229 mmol), 1,3,5-Triisopropyl-2-((2-phenylethynyl)sulfanyl)-benzol (**79m**) (157 mg, 0.467 mmol, 1.0 eq.) und 2-Methoxy-1,3-butadien (0.10 ml, 83 mg, 0.984 mmol, 2.1 eq.) in CH₂Cl₂ (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (140 mg, 0.617 mmol, 1.3 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et₂O = 50 / 1) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **84r** und **85r** (94 mg, 0.225 mmol, 48 %) als weißer Feststoff erhalten (**84r** : **85r** = 98 : 2, bestimmt durch GC-Analyse).

R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.57.

Smpkt.: 92-94 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale von **84r**: δ = 7.63-7.56 (m, 2 H), 7.54-7.46 (m, 2 H), 7.42 (tt, J = 8.0, 1.8 Hz, 1 H), 7.19-7.13 (m, 3 H), 6.68 (dd, J = 8.3, 2.6 Hz, 1 H), 6.11 (d, J = 2.6 Hz, 1 H), 3.68 (sept, J = 6.9 Hz, 2 H), 3.61 (s, 3 H), 2.97 (sept, J = 6.9 Hz, 1 H), 1.33 (d, J = 6.9 Hz, 6 H), 1.18 (d, J = 6.9 Hz, 12 H). Zusätzliche Signale von **85r**: δ = 6.85 (d, J = 2.8 Hz, 1 H), 6.51 (d, J = 8.7 Hz, 1 H), 3.79 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85r** sind nicht aufgelöst).

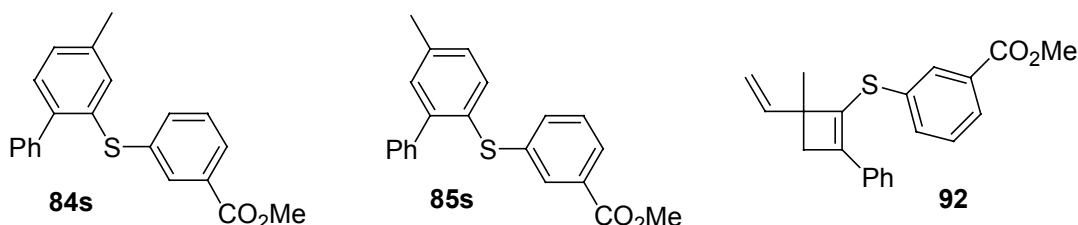
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 159.3 (C-OMe), 153.8 (2 C_q), 150.9 (C_q), 140.6 (C_q), 140.4 (C_q), 132.4 (C_q), 131.0 (CH), 129.7 (2 CH), 128.4 (2 CH), 127.3 (CH), 125.7 (C_q), 123.4 (2 CH), 111.5 (CH), 109.7 (CH), 55.1 (OCH₃), 34.5 (CH), 31.8 (2 CH), 24.4 (4 CH₃), 24.1 (2 CH₃) (Signale von **84r**, die Signale des Nebenisomers **85r** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 207 (6), 291 (11), 403 (14), 418 (100, M⁺).

HRMS (EI): $C_{28}H_{34}OS$: ber.: $m/z = 418.2330$, gef.: $m/z = 418.2307$.

IR (neat): 2962 (s), 2927 (m), 2868 (m), 2836 (w), 1594 (s), 1562 (m), 1478 (s), 1465 (s), 1438 (m), 1229 (s), 1046 (s), 878 (m), 864 (m), 846 (m), 820 (m), 806 (m), 767 (s), 704 (s).

Synthese von 3-((4-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (84s), 3-((5-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (85s) und 3-((4-Methyl-2-phenyl-4-vinyl-1-cyclobutenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (92)



Nach AAV 7 wurden $CoBr_2(dppe)$ (32 mg, 0.0519 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (80 mg, 0.251 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 3-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79r**) (136 mg, 0.507 mmol, 1.0 eq.) und Isopren (0.10 ml, 68 mg, 1.00 mmol, 2.0 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (500 mg, 2.20 mmol, 4.3 eq.) in Substanz Portionsweise zugegeben. Die Dauer der Oxidation betrug 20 h. Nach der Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 50 / 1) wurden das Cyclobuten **92** (26 mg, 0.077 mmol, 15 %) und eine nicht trennbare Mischung der regioisomeren Diarylsulfide **84s** und **85s** (82 mg, 0.245 mmol, 48 %) jeweils als farbloses Öl erhalten (**84s** : **85s** = 89 : 11, bestimmt durch 1H -NMR).

Diarylsulfide 84s und 85s

R_f (Pentan / Et_2O = 50 / 1) = 0.11.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): Signale von **84s**: δ = 7.91 (d, J = 1.6 Hz, 1 H), 7.88 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 1 H), 7.43-7.10 (m, 10 H), 3.92 (s, 3 H), 2.36 (s, 3 H). Zusätzliche Signale von **85s**: δ = 7.86-7.82 (m, 1 H), 7.06-7.01 (m, 2 H), 3.91 (s, 3 H), 2.43 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **85s** sind nicht aufgelöst).

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): Signale von **84s**: δ = 166.5 (CO_2Me), 141.4 (C_q), 140.6 (C_q), 138.2 (C_q), 137.5 (C_q), 134.9 (CH), 133.3 (CH), 132.9 (C_q), 131.7 (CH), 131.0 (C_q), 130.8 (CH), 129.5 (2 CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 127.9 (2 CH), 127.8 (CH), 127.3 (CH), 52.2 (OCH_3), 21.1 (Ar- CH_3). Zusätzliche Signale von **85s**: δ = 134.2 (CH), 133.7 (CH), 131.8 (CH), 130.9 (CH), 129.4 (2 CH), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 127.4 (2 CH) (die restlichen Signale von **85s** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 274 (12), 334 (100, M^+).

HRMS (EI): $C_{21}H_{18}O_2S$: ber.: $m/z = 334.1027$, gef.: $m/z = 334.1026$.

IR (neat): 3059 (m), 3024 (m), 2950 (m), 2921 (m), 1726 (s), 1590 (w), 1572 (m), 1475 (s), 1436 (s), 1284 (s), 1264 (s), 910 (m), 870 (m), 766 (s), 750 (s), 734 (s), 701 (s).

Cyclobuten 92

R_f (Pentan / Et_2O = 50 / 1) = 0.15.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.04 (t, J = 1.5 Hz, 1 H), 7.79 (dt, J = 7.8, 1.5 Hz, 1 H), 7.55-7.48 (m, 3 H), 7.30-7.16 (m, 4 H), 5.82 (dd, J = 17.4, 10.5 Hz, 1 H), 4.89 (dd, J = 17.4,

1.2 Hz, 1 H), 4.83 (dd, $J = 10.5, 1.2$ Hz, 1 H), 3.82 (s, 3 H), 2.75 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H), 2.66 (d, $J = 12.6$ Hz, 1 H), 1.15 (s, 3 H).

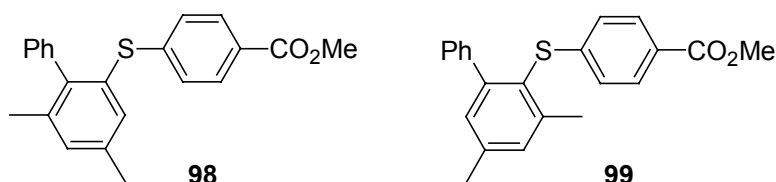
$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.6$ (CO_2Me), 146.0 (C_q), 143.4 (CH), 135.6 (CH), 134.2 (C_q), 133.9 (C_q), 133.8 (C_q), 132.5 (CH), 130.9 (C_q), 128.8 (CH), 128.5 (2 CH, CH), 128.3 (CH), 126.5 (2 CH), 112.9 (CH_2), 52.4 (OCH_3), 50.6 (C_q), 42.8 (CH_2), 21.7 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 103 (15), 153 (10), 169 (100), 201 (18), 268 (12), 336 (75, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: ber.: $m/z = 336.1184$, gef.: $m/z = 336.1180$.

IR (neat): 3058 (w), 2961 (s), 2907 (s), 1726 (s), 1633 (w), 1591 (w), 1572 (m), 1436 (s), 1413 (s), 1262 (ss), 1123 (ss), 1075 (s), 1001 (s), 871 (s), 812 (ss), 763 (s), 750 (s), 692 (s).

Synthese von 4-((4,6-Dimethyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**98**) und 4-((3,5-Dimethyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**99**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (52 mg, 0.0843 mmol, 33 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (15 mg, 0.229 mmol), 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (68 mg, 0.253 mmol, 1.0 eq.) und (*E/Z*)-2-Methyl-1,3-pentadien (0.20 ml, 145 mg, 1.75 mmol, 6.9 eq.) in CH_2Cl_2 (1.5 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 2.1 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 20 / 1$) wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **98** und **99** (18 mg, 0.0517 mmol, 20 %) als weißer Feststoff erhalten (**98** : **99** = 93 : 7, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$).

R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 20 / 1$) = 0.08.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): Signale von **98**: $\delta = 7.83$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.33-7.25 (m, 3 H), 7.17 (s, 1 H), 7.11 (s, 1 H), 7.10-7.05 (m, 4 H), 3.89 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.06 (s, 3 H). Zusätzliche Signale von **99**: $\delta = 7.80$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.24-7.18 (m, 4 H), 6.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 2.41 (s, 3 H), 2.39 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **99** sind nicht aufgelöst).

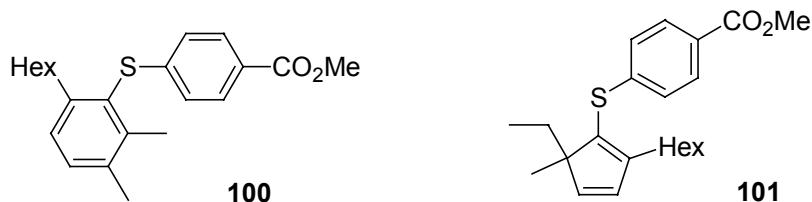
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): Signale von **98**: $\delta = 167.0$ (CO_2Me), 145.0 (C_q), 142.5 (C_q), 139.8 (C_q), 138.1 (C_q), 137.9 (C_q), 132.2 (CH), 132.1 (C_q), 131.5 (CH), 129.9 (2 CH), 129.4 (2 CH), 128.3 (2 CH), 128.2 (2 CH), 127.3 (C_q), 127.2 (CH), 52.2 (OCH_3), 21.2 (Ar- CH_3), 21.1 (Ar- CH_3). Zusätzliche Signale von **99**: $\delta = 131.3$ (CH), 130.0 (2 CH), 129.1 (2 CH), 127.7 (2 CH), 125.0 (2 CH), 52.1 (OCH_3), 21.7 (Ar- CH_3), 21.3 (Ar- CH_3) (die restlichen Signale von **99** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 165 (8), 198 (5), 274 (6), 317 (9), 348 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: ber.: $m/z = 348.1184$, gef.: $m/z = 348.1217$.

IR (neat): 3058 (m), 3023 (m), 2950 (m), 2921 (m), 1721 (s), 1593 (s), 1561 (m), 1489 (m), 1462 (s), 1435 (s), 1400 (m), 1276 (s), 1109 (s), 846 (s), 826 (m), 761 (s), 734 (s), 702 (s).

Synthese von 4-((6-Hexyl-2,3-dimethylphenyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (100**) und 4-((5-Ethyl-2-hexyl-5-methyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**101**)**



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 4-((1-Octinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (90 mg, 0.326 mmol, 1.0 eq.) und (*E/Z*)-3-Methyl-1,3-pentadien (0.10 ml, 73 mg, 0.889 mmol, 2.7 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. GCMS-Analysen zeigten, dass neben dem Diarylsulfid **100** noch 3 Produkte mit $m/z = 358$ entstanden waren, die sich nicht oxidieren ließen. Nach der Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 100 / 1$) wurden das Cyclopentadien **101** (12 mg, 0.034 mmol, 10 %) und das Diarylsulfid **100** (28 mg, 0.079 mmol, 24 %) jeweils als farbloses Öl erhalten. Ein Regioisomer von **100** ließ sich nicht nachweisen. Da es nicht gelang analysenreine Proben von **100** und **101** zu erhalten, sind nur die folgenden analytischen Daten angegeben.

Diarylsulfid 100

R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 100 / 1$) = 0.11.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.84\text{--}7.79$ (m, 2 H), 7.21 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 6.98–6.92 (m, 2 H), 3.83 (s, 3 H), 2.77 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H), 2.53 (s, 3 H), 2.49 (s, 3 H), 1.60–1.16 (m, 8 H), 0.82 (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H).

MS (EI): m/z (%) = 119 (17), 225 (40), 285 (40), 299 (10), 325 (9), 356 (100, M^+).

Cyclopentadien 101

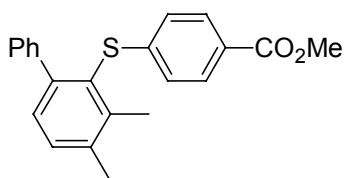
R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 100 / 1$) = 0.13.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.89\text{--}7.80$ (m, 2 H), 7.22–7.13 (m, 2 H), 6.50 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H), 6.42 (d, $J = 5.6$ Hz, 1 H), 3.88 (s, 3 H), 2.51–2.25 (m, 2 H), 1.73–1.15 (m, 10 H), 1.03 (s, 3 H), 0.85 (t, $J = 6.4$ Hz, 3 H), 0.63 (t, $J = 7.4$ Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.9$ (CO_2Me), 154.9 (C_q), 148.6 (CH), 145.0 (C_q), 134.1 (C_q), 130.9 (CH), 129.7 (2 CH), 126.4 (C_q), 125.8 (2 CH), 60.3 (C_q), 51.9 (OCH_3), 31.6 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.3 (CH_2), 22.5 (CH_2), 20.6 (CH_3), 14.0 (CH_3), 9.2 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 121 (44), 134 (17), 191 (29), 259 (16), 274 (17), 287 (61), 327 (6), 329 (5), 343 (8), 358 (100, M^+).

Synthese von 4-((3,4-Dimethyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (102**)**



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (30 mg, 0.0486 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (75 mg, 0.235 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 4-((Phenylethynyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (64 mg, 0.239 mmol, 1.0 eq.) und (*E/Z*)-3-Methyl-1,3-pentadien (0.10 ml, 73 mg, 0.889 mmol, 2.7 eq.) in CH_2Cl_2 (0.75 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 1.6 eq.) in Benzol (10 ml) zuge- tropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. GC- und GCMS-Analysen zeigten, dass neben **102** noch 3 Produkte mit $m/z = 350$ im Verhältnis von 72 (**102**) : 15 : 9 : 4 entstanden waren, die sich nicht oxidieren ließen. Nach der Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 50 / 1$) wurde **102** (32 mg, 0.092 mmol, 39 %) als weißer Feststoff erhalten. Ein Regioisomer von **102** ließ sich nicht nachweisen.

R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 20 / 1$) = 0.22.

Smpkt.: 142-143 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.85\text{--}7.80$ (m, 2 H), 7.34 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H), 7.32-7.27 (m, 3 H), 7.25-7.20 (m, 3 H), 6.94-6.89 (m, 2 H), 3.89 (s, 3 H), 2.41 (s, 6 H).

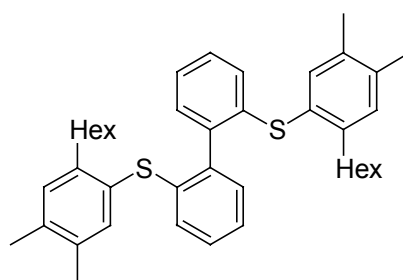
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.0$ (CO_2Me), 146.5 (C_q), 146.2 (C_q), 142.4 (C_q), 142.2 (C_q), 137.6 (C_q), 131.5 (CH), 130.0 (2 CH), 129.2 (2 CH), 128.5 (C_q), 128.5 (CH), 127.7 (2 CH), 127.2 (CH), 126.3 (C_q), 125.2 (2 CH), 52.1 (OCH_3), 21.3 (Ar- CH_3), 18.0 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 165 (35), 197 (20), 213 (11), 217 (12), 348 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$: ber.: $m/z = 348.1184$, gef.: $m/z = 348.1199$.

IR (neat): 3058 (w), 3026 (w), 2952 (m), 2851 (w), 1715 (s), 1592 (s), 1560 (m), 1460 (s), 1440 (s), 1398 (s), 1286 (s), 1111 (s), 846 (m), 832 (s), 772 (s), 760 (s), 705 (s), 691 (m).

Synthese von 2,2'-Bis((2-hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**112a**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (20 mg, 0.0324 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), Zink-Staub (8 mg, 0.122 mmol), 2,2'-Bis((1-octynyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (**79t**) (71 mg, 0.163 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.88 mmol) in CH_2Cl_2 (0.50 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohpro- dukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (120 mg, 0.529 mmol, 3.2 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 15 min. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Gradient: Pentan \rightarrow Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 100 / 1$) wurde **112a** (63 mg, 0.106 mmol, 65 %) als blassgelbes Wachs erhalten.

R_f (Pentan / $\text{Et}_2\text{O} = 100 / 1$) = 0.52.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.19-7.03 (m, 8 H), 6.96 (s, 2 H), 6.78-6.69 (m, 2 H), 2.57 (t, J = 7.9 Hz, 4 H), 2.17 (s, 6 H), 2.09 (s, 6 H), 1.47-1.33 (m, 4 H), 1.23-1.05 (m, 12 H), 0.74 (t, J = 6.6 Hz, 6 H).

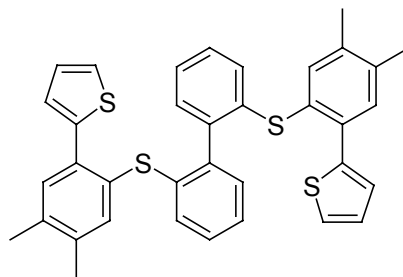
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 144.2 (2 C_q), 139.2 (2 C_q), 139.0 (2 C_q), 137.5 (2 C_q), 137.3 (2 CH), 135.2 (2 C_q), 131.3 (2 CH), 130.3 (2 CH), 128.8 (2 C_q), 128.4 (2 CH), 127.5 (2 CH), 124.9 (2 CH), 33.9 (2 CH₂), 31.9 (2 CH₂), 31.4 (2 CH₂), 29.4 (2 CH₂), 22.7 (2 CH₂), 19.7 (2 Ar-CH₃), 19.2 (2 Ar-CH₃), 14.2 (2 CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 119 (10), 184 (12), 373 (100), 594 (1, M⁺).

HRMS (EI): C₄₀H₅₀S₂: ber.: m/z = 594.3354, gef.: m/z = 594.3330.

IR (neat): 3050 (m), 3005 (m), 2956 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1581 (m), 1563 (w), 1482 (s), 1452 (s), 1382 (m), 884 (m), 801 (m), 751 (s).

Synthese von 2-(2-((2'-((4,5-Dimethyl-2-(2-thienyl)phenyl)sulfanyl)(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)-4,5-dimethylphenyl)thiophen (112b)



Nach AAV 7 wurden CoBr₂(dppe) (150 mg, 0.243 mmol, 1.0 eq.), ZnI₂ (400 mg, 1.25 mmol), Zink-Staub (50 mg, 0.765 mmol), 2-(2-((2'-((2-(2-Thienyl)ethynyl)sulfanyl)(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfanyl)ethynyl)thiophen (**79u**) (105 mg, 0.244 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.30 ml, 218 mg, 2.65 mmol, 10.9 eq.) in CH₂Cl₂ (4.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Anschließend wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (200 mg, 0.882 mmol, 3.6 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Dauer der Oxidation betrug 2 h. Das Produkt wurde durch ausgedehnte Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et₂O = 50 / 1 und andere) gereinigt. Es wurde **112b** (78 mg, 0.132 mmol, 54 %) als blassgelbes Wachs erhalten, das noch einige aliphatische Verunreinigungen enthielt. Daher sind nur die ¹H-NMR und die ¹³C-NMR-Daten angegeben.

R_f (Pentan / Et₂O = 50 / 1) = 0.21.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.22 (s, 2 H), 7.14-7.02 (m, 12 H), 6.91-6.95 (m, 2 H), 6.83 (dd, J = 5.1, 3.7 Hz, 2 H), 2.17 (s, 6 H), 2.05 (s, 6 H).

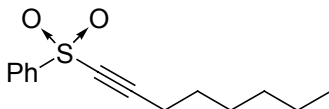
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.8 (2 C_q), 139.8 (2 C_q), 137.9 (2 C_q), 137.3 (2 C_q), 137.0 (2 C_q), 136.8 (2 CH), 135.3 (2 C_q), 132.3 (2 CH), 130.7 (2 CH), 129.5 (2 C_q), 129.2 (2 CH), 128.5 (2 CH), 127.2 (2 CH), 127.0 (2 CH), 125.5 (2 CH), 125.5 (2 CH), 19.5 (2 CH₃), 19.4 (2 CH₃).

7 Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone als Dienophile in Kobalt(I)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen

7.1 Herstellung der Alkynylarylsulfoxide und Alkynylarylsulfone

Die Herstellung der Alkynylarylsulfoxide bzw. Alkynylsulfone erfolgte in Analogie zu einer Vorschrift von *MaGee*⁵⁹ bzw. *Clive*.¹²⁶

Synthese von (1-Octin-1-sulfonyl)benzol (**114a**)



Zu einer Lösung von ((1-Octinyl)sulfonyl)benzol (**79a**) (200 mg, 0.916 mmol, 1.0 eq.) in CHCl_3 (5.0 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von 3-Chlorperbenzoesäure (431 mg, 2.50 mmol, 2.7 eq.) in CHCl_3 (20 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zum Reaktionsansatz Et_2O (100 ml) hinzugefügt. Die organische Phase wurde nacheinander mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10 %), gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 5 / 1) wurde **114a** (228 mg, 0.911 mmol, 99 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 5 / 1) = 0.26.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.03-7.96 (m, 2 H), 7.66 (tt, J = 7.4, 1.7 Hz, 1 H), 7.61-7.52 (m, 2 H), 2.36 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.55 (pent, J = 7.6 Hz, 2 H), 1.38-1.16 (m, 6 H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3 H).

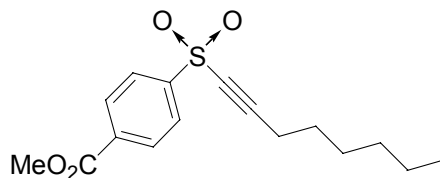
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 142.3 (C_q), 134.0 (CH), 129.4 (2 CH), 127.3 (2 CH), 98.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 78.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 31.2 (CH_2), 28.5 (CH_2), 27.0 (CH_2), 22.5 (CH_2), 19.1 (CH_2), 14.1 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 125 (100), 143 (26), 165 (14), 182 (23), 221 (6), 251 (6, $[\text{M}+\text{H}]^+$) (M^+ nicht detektiert).

HRMS (EI): $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 251.1106, gef.: m/z = 251.1112 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

IR (neat): 3068 (w), 2956 (s), 2931 (s), 2860 (s), 2201 (s), 1586 (w), 1448 (s), 1163 (s), 758 (m), 729 (s), 687 (s).

Synthese von 4-(1-Octin-1-sulfonyl)benzoesäuremethylester (**114b**)



Zu einer Lösung von 4-((1-Octinyl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (700 mg, 2.53 mmol, 1.0 eq.) in CHCl_3 (10 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von 3-Chlorperbenzoesäure (1.00 g, 5.79 mmol, 2.3 eq.) in CHCl_3 (40 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zum Reaktionsansatz Et_2O (100 ml) hinzugefügt. Die organische Phase wurde nacheinander mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10 %), gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 5 / 1) wurde **114b** (623 mg, 2.02 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Penatn / Et₂O = 3 / 1) = 0.28.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.24-8.18 (m, 2 H), 8.09-8.03 (m, 2 H), 3.97 (s, 3 H), 2.37 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.55 (m, 2 H), 1.39-1.14 (m, 6 H), 0.85 (t, J = 6.9 Hz, 3 H).

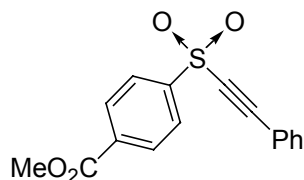
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.6 (CO₂Me), 145.8 (C_q), 135.1 (C_q), 130.6 (2 CH), 127.4 (2 CH), 99.4 (C \equiv C), 77.9 (C \equiv C), 52.9 (OCH₃), 31.1 (CH₂), 28.5 (CH₂), 27.0 (CH₂), 22.5 (CH₂), 19.1 (CH₂), 14.0 (CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 67 (42), 183 (100), 277 (57), 309 (2, [M+H]⁺) (M⁺ nicht detektiert).

HRMS (EI): C₁₆H₂₁O₄S: ber.: m/z = 309.1161, gef.: m/z = 309.1186 ([M+H]⁺).

IR (neat): 2955 (s), 2932 (s), 2860 (s), 2200 (s), 1732 (s), 1599 (w), 1576 (w), 1458 (m), 1436 (s), 1400 (s), 1338 (s), 1281 (s), 1163 (s), 1115 (s), 1107 (s), 1089 (s), 861 (m), 830 (w), 740 (s), 692 (s), 647 (s), 595 (s).

Synthese von 4-(2-Phenylethinsulfonyl)benzoesäuremethylester (114c)



Zu einer Lösung von 4-((Phenylethynyl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**79e**) (867 mg, 3.23 mmol, 1.0 eq.) in CHCl₃ (10 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von 3-Chlorperbenzoesäure (1.22 g, 7.11 mmol, 2.2 eq.) in CHCl₃ (40 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zum Reaktionsansatz Et₂O (100 ml) hinzugefügt. Die organische Phase wurde nacheinander mit einer Na₂S₂O₃-Lösung (10 %), gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / AcOEt = 7 / 1) wurde **114c** (816 mg, 2.72 mmol, 84 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / AcOEt = 7 / 1) = 0.36.

Smpkt.: 119-121 °C.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.28-8.21 (m, 2 H), 8.18-8.11 (m, 2 H), 7.56-7.44 (m, 3 H), 7.42-7.33 (m, 2 H), 3.97 (s, 3 H).

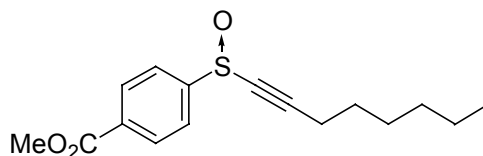
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.5 (CO₂Me), 145.5 (C_q), 135.3 (C_q), 133.0 (2 CH), 132.0 (CH), 130.7 (2 CH), 128.9 (2 CH), 127.6 (2 CH), 117.7 (C_q), 94.8 (C \equiv C), 85.0 (C \equiv C), 52.9 (OCH₃).

MS (EI): m/z (%) = 149 (55), 183 (100), 205 (69), 236 (97), 269 (27), 300 (45, M⁺).

HRMS (EI): C₁₆H₁₂O₄S: ber.: m/z = 300.0456, gef.: m/z = 300.0471.

IR (neat): 3102 (w), 3054 (w), 2956 (w), 2181 (s), 1728 (s), 1628 (w), 1596 (w), 1574 (w), 1487 (w), 1444 (w), 1434 (m), 1398 (m), 1339 (s), 1281 (s), 1176 (m), 1164 (s), 1108 (s), 1083 (s), 853 (s), 758 (s), 737 (s), 690 (s), 662 (s), 594 (s), 544 (s).

Synthese von 4-(1-Octin-1-sulfinyl)benzoesäuremethylester (118)



Zu einer Lösung von 4-((Octinyl)sulfanyl)benzoesäuremethylester (**79d**) (530 mg, 1.92 mmol, 1.0 eq.) in CHCl_3 (10 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von 3-Chlorperbenzoesäure (332 mg, 1.92 mmol, 1.0 eq.) in CHCl_3 (15 ml) zugetropft. Nach 4 h bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zum Reaktionsansatz Et_2O (100 ml) hinzugefügt. Die organische Phase wurde nacheinander mit einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10 %), gesättigter NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 5 / 1) wurde **118** (447 mg, 1.53 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 3 / 1) = 0.36.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.23-8.16 (m, 2 H), 7.87-7.80 (m, 2 H), 3.95 (s, 3 H), 2.42 (t, J = 7.1 Hz, 2 H), 1.63-1.49 (m, 2 H), 1.41-1.18 (m, 6 H), 0.86 (t, J = 6.8 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 166.1 (CO_2Me), 149.3 (C_q), 133.0 (C_q), 130.7 (2 CH), 124.8 (2 CH), 107.1 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 77.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 52.6 (OCH_3), 31.2 (CH_2), 28.6 (CH_2), 27.6 (CH_2), 22.5 (CH_2), 19.9 (CH_2), 14.1 (CH_3).

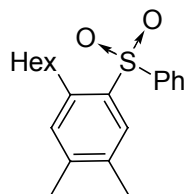
MS (EI): m/z (%) = 137 (100), 168 (57), 207 (41), 245 (24), 276 (35), 292 (12, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$: ber.: m/z = 292.1133, gef.: m/z = 292.1101.

IR (neat): 2931 (s), 2859 (s), 2181 (s), 1728 (s), 1595 (s), 1574 (w), 1457 (s), 1436 (s), 1398 (s), 1278 (s), 1145 (s), 1087 (s), 1059 (s), 1015 (s), 764 (s), 718 (s), 690 (s).

7.2 Synthese von Diarylsulfoxiden und Diarylsulfonen durch Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen

Synthese von (2-Hexyl-4,5-dimethylphenyl)phenylsulfon (**115a**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (40 mg, 0.0648 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), (1-Octin-1-sulfonyl)benzol (**114a**) (81 mg, 0.324 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 2.7 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Et_2O) und dem Entfernen des Lösemittels wurde abweichend von AAV 7 das dihydroaromatische Rohprodukt in Aceton (5.0 ml) gelöst und KMnO_4 (65 mg, 0.411 mmol, 1.3 eq.) in Substanz Portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt über wenig Kieselgel vorgereinigt (Eluent: Et_2O). Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 10 / 1) wurde **115a** (33 mg, 0.100 mmol, 31 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 10 / 1) = 0.11.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (s, 1 H), 7.88-7.82 (m, 2 H), 7.58-7.44 (m, 3 H), 7.03 (s, 1 H), 2.71 (t, J = 7.8 Hz, 2 H), 2.32 (s, 3 H), 2.28 (s, 3 H), 1.33-1.12 (m, 8 H), 0.85 (t, J = 7.2 Hz, 3 H).

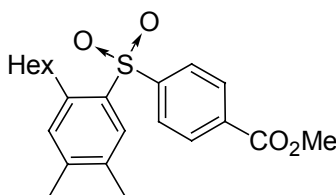
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 143.2 (C_q), 142.8 (C_q), 140.4 (C_q), 135.6 (C_q), 134.9 (C_q), 133.0 (CH), 132.8 (CH), 130.6 (CH), 129.1 (2 CH), 127.4 (2 CH), 32.3 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 22.7 (CH_2), 19.9 (Ar- CH_3), 19.4 (Ar- CH_3), 14.2 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 194 (26), 241 (37), 259 (29), 295 (100), 313 (37), 330 (12, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$: ber.: m/z = 330.1653, gef.: m/z = 330.1674.

IR (neat): 3064 (w), 2955 (s), 2927 (s), 2858 (s), 1607 (w), 1586 (w), 1556 (w), 1487 (s), 1447 (s), 1386 (m), 1305 (s), 1166 (s), 1140 (s), 1087 (s), 925 (w), 894 (w), 845 (w), 798 (w), 756 (s), 732 (s), 718 (s), 689 (s), 642 (s), 585 (s), 569 (s).

Synthese von 4-((2-Hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**115b**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (15 mg, 0.0243 mmol, 10 mol%), ZnI_2 (40 mg, 0.125 mmol), Zink-Staub (5 mg, 0.0765 mmol), 4-(1-Octin-1-sulfonyl)benzoesäuremethylester (**114b**) (75 mg, 0.243 mmol) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.10 ml, 73 mg, 0.884 mmol, 3.6 eq.) in CH_2Cl_2 (0.40 ml) 20 h lang umgesetzt. Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Et_2O) und dem Entfernen des Lösemittels wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 1.4 eq.) in Benzol (10 ml) zuge tropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt über wenig Kieselgel vorgereinigt (Eluent: Et_2O). Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 5 / 1) wurde **115b** (43 mg, 0.111 mmol, 46 %) als farbloses Öl erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 5 / 1) = 0.23.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.15-8.09 (m, 2 H), 7.98 (s, 1 H), 7.93-7.86 (m, 2 H), 7.04 (s, 1 H), 3.94 (s, 3 H), 2.68 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 2.33 (s, 3 H), 2.29 (s, 3 H), 1.37-1.08 (m, 8 H), 0.85 (t, J = 6.9 Hz, 3 H).

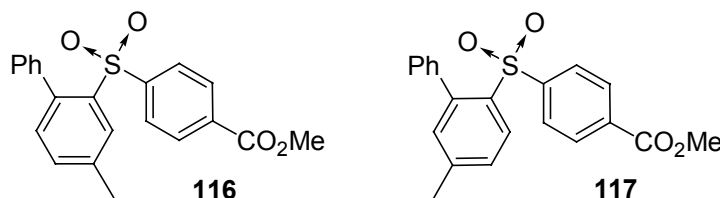
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 165.7 (CO_2Me), 146.8 (C_q), 143.7 (C_q), 140.5 (C_q), 135.2 (C_q), 134.8 (C_q), 134.0 (C_q), 133.1 (CH), 130.7 (CH), 130.3 (2 CH), 127.4 (2 CH), 52.8 (OCH_3), 32.4 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 20.0 (Ar- CH_3), 19.4 (Ar- CH_3), 14.2 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 119 (64), 239 (63), 254 (100), 297 (48), 324 (26), 353 (82), 388 (4, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$: ber.: m/z = 388.1708, gef.: m/z = 388.1701.

IR (neat): 2954 (s), 2928 (s), 2858 (s), 1731 (ss), 1601 (w), 1575 (w), 1555 (w), 1488 (m), 1437 (s), 1399 (s), 1317 (s), 1281 (ss), 1166 (s), 1141 (s), 1114 (s), 1086 (s), 913 (w), 860 (w), 829 (w), 766 (s), 734 (s), 695 (s), 648 (s), 597 (s), 569 (s).

Synthese von 4-((4-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**116**) und 4-((5-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**117**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (41 mg, 0.0664 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (100 mg, 0.313 mmol), Zink-Staub (15 mg, 0.229 mmol), 4-(2-Phenylethinsulfonyl)benzoesäuremethylester (**114c**) (100 mg, 0.333 mmol) und Isopren (0.10 ml, 68 mg, 1.00 mmol, 3.0 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 3 h lang umgesetzt. Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Et_2O) und dem Entfernen des Lösemittels wurde abweichend von AAV 7 das dihydroaromatische Rohprodukt in Aceton (5.0 ml) gelöst und KMnO_4 (65 mg, 0.411 mmol, 1.2 eq.) in Substanz Portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt über wenig Kieselgel vorgereinigt (Eluent: Et_2O). Nach säulenchroma-tographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 5 / 1) wurde eine Mischung der Regioisomere **116** und **117** (90 mg, 0.246 mmol, 74 %) als farbloses Öl erhalten (**116** : **117** = 59 : 41, bestimmt durch ^1H -NMR). Eine analysenreine Probe von **116** als weißer Feststoff und eine isomerenangereicherte Probe von **117** (**117** : **116** = 84 : 16) in Form eines weißen Wachses wurde durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

4-((4-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**116**)

R_f (Pentan / Et_2O = 5 / 1) = 0.19.

Smpkt.: 121-122 °C.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.28 (s, 1 H), 7.84 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 7.44 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 7.34-7.26 (m, 3 H), 7.18 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.12 (d, J = 7.6 Hz, 1 H), 6.96-6.92 (m, 2 H), 3.95 (s, 3 H), 2.55 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 165.8 (CO_2Me), 145.1 (C_q), 139.6 (C_q), 138.8 (C_q), 138.3 (C_q), 137.9 (C_q), 134.2 (CH), 133.6 (C_q), 132.8 (CH), 130.4 (2 CH), 129.5 (2 CH), 129.1 (CH), 127.8 (2 CH, CH), 127.5 (2 CH), 52.7 (OCH_3), 21.3 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 152 (21), 228 (16), 243 (56), 271 (6), 302 (7), 335 (9), 366 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$: ber.: m/z = 366.0926, gef.: m/z = 366.0946.

IR (neat): 3057 (m), 3027 (m), 2953 (m), 2925 (m), 1732 (ss), 1600 (m), 1576 (m), 1552 (w), 1479 (s), 1436 (s), 1399 (s), 1318 (ss), 1280 (ss), 1155 (s), 1092 (s), 915 (m), 876 (m), 859 (m), 832 (m), 765 (s), 743 (s), 702 (s), 611 (s), 587 (s), 565 (s), 549 (s).

4-((5-Methyl(1,1'-biphenyl)-2-yl)sulfonyl)benzoesäuremethylester (**117**)

R_f (Pentan / Et_2O = 5 / 1) = 0.17.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.34 (d, J = 8.3 Hz, 1 H), 7.85 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.41 (dd, J = 8.3, 0.8 Hz, 1 H), 7.35-7.27 (m, 3 H), 7.19 (t, J = 7.7 Hz, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 6.95 (d, J = 7.1 Hz, 2 H), 3.94 (s, 3 H), 2.45 (s, 3 H).

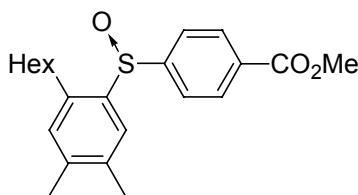
^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 165.8 (CO_2Me), 145.3 (C_q), 144.6 (C_q), 142.4 (C_q), 138.0 (C_q), 136.3 (C_q), 133.5 (CH), 133.5 (C_q), 130.2 (2 CH), 129.5 (2 CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (2 CH), 127.5 (2 CH), 52.7 (OCH_3), 21.5 (Ar- CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 165 (19), 207 (21), 243 (62), 281 (18), 302 (10), 335 (9), 366 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$: ber.: m/z = 366.0926, gef.: m/z = 366.0896.

IR (neat): 3056 (m), 2923 (s), 2851 (s), 1732 (s), 1598 (m), 1575 (w), 1464 (s), 1436 (s), 1400 (s), 1319 (s), 1279 (s), 1155 (s), 1095 (s), 905 (w), 859 (w), 829 (m), 764 (s), 744 (s), 694 (s), 658 (s), 598 (s), 554 (s).

Synthese von 4-((2-Hexyl-4,5-dimethylphenyl)sulfinyl)benzoesäuremethylester (**119**)



Nach AAV 7 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (33 mg, 0.0535 mmol, 30 mol%), ZnI_2 (75 mg, 0.235 mmol), Zink-Staub (10 mg, 0.153 mmol), 4-(1-Octin-1-sulfinyl)benzoesäuremethylester (**118**) (52 mg, 0.178 mmol, 1.0 eq.) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.20 ml, 145 mg, 1.77 mmol, 9.9 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: AcOEt) und dem Entfernen des Lösemittels wurde das dihydroaromatische Rohprodukt in Benzol (5.0 ml) gelöst und DDQ (80 mg, 0.352 mmol, 2.0 eq.) in Benzol (10 ml) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt über wenig Kieselgel vorgereinigt (Eluent: AcOEt). Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan / Et_2O = 3 / 1) wurde **119** (12 mg, 0.0322 mmol, 18 %) als blassgelber Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 3 / 1) = 0.24.

Smpkt.: 101-102 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.10 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.64 (d, J = 8.4 Hz, 2 H), 7.43 (s, 1 H), 7.01 (s, 1 H), 3.92 (s, 3 H), 2.82 (ddd, J = 14.1, 10.1, 5.9 Hz, 1 H), 2.70 (ddd, J = 14.1, 10.0, 5.6 Hz, 1 H), 2.25 (s, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 1.64-1.46 (m, 2 H), 1.41-1.19 (m, 6 H), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 166.3 (CO_2Me), 151.0 (C_q), 141.2 (C_q), 139.5 (C_q), 139.2 (C_q), 136.5 (C_q), 132.2 (C_q), 131.3 (CH), 130.4 (2 CH), 126.6 (CH), 125.4 (2 CH), 52.6 (OCH_3), 32.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 31.8 (CH_2), 29.3 (CH_2), 22.7 (CH_2), 19.9 (Ar- CH_3), 19.5 (Ar- CH_3), 14.2 (CH_3).

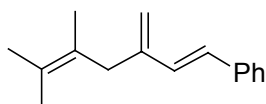
MS (EI): m/z (%) = 226 (25), 340 (60), 355 (100), 373 (2, $[\text{M}+\text{H}]^+$) (M^+ nicht detektiert).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{S}$: ber: m/z = 373.1837, gef.: m/z = 373.1871 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

IR (neat): 2955 (s), 2921 (s), 2856 (s), 1722 (s), 1593 (m), 1570 (w), 1438 (s), 1396 (m), 1272 (s), 1106 (s), 1076 (s), 1043 (s), 1010 (s), 883 (w), 860 (m), 838 (w), 826 (w), 764 (s).

8 Kobalt(I)-katalysierte Reaktionen mit Methylcyclopropan-Derivaten

Synthese von 5,6-Dimethyl-3-methylen-1,5-heptadienylbenzol (**128**)



In Analogie zu AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (90 mg, 0.146 mmol, 20 mol%), ZnI_2 (210 mg, 0.658 mmol), 2-Methylcyclopropylbenzol (**127**) (0.10 ml (95 mg, 0.730 mmol, 1.0 eq.) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (0.30 ml, 218 mg, 2.65 mmol, 3.6 eq.) und Bu_4NBH_4 (50 mg, 0.194 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde ein nicht trennbares Isomerengemisch mit **128** als Hauptprodukt (153 mg, 0.721 mmol, 99 %) als farbloses Öl erhalten (Reinheit von **128**: 71 %, bestimmt durch GC-Analyse).

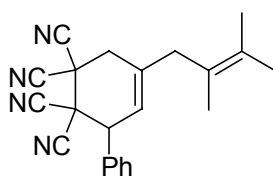
R_f (Pentan) = 0.51.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): Signale von **128**: δ = 7.48-7.43 (m, 2 H), 7.39-7.33 (m, 2 H), 7.30-7.19 (m, 1 H), 6.92 (d, J = 16.3 Hz, 1 H), 6.64 (d, J = 16.3 Hz, 1 H), 5.23-5.19 (m, 1 H), 5.44-4.98 (m, 1 H), 3.08 (s, 2 H), 1.77 (s, 3 H), 1.73 (s, 3 H), 1.69 (s, 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): Signale von **128**: δ = 143.6 (C_q), 137.7 (C_q), 131.8 (CH), 128.8 (C_q), 128.7 (2 CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 126.6 (2 CH), 124.9 (C_q), 116.6 (CH_2), 37.0 (CH_2), 20.8 (CH_3), 20.6 (CH_3), 18.7 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 129 (100), 141 (36), 155 (28), 169 (26), 197 (42), 212 (49, M^+).

Synthese von 5-(2,3-Dimethyl-2-butenyl)-3-phenyl-3-cyclohexen-1,1,2,2-tetracarbonitril (**129**)



Zu einer Lösung von 5,6-Dimethyl-3-methylen-1,5-heptadienylbenzol (**128**) (Isomerengemisch, das bei der vorhergehenden Reaktion erhalten wurde) (114 mg, 0.537 mmol, 1.0 eq.) wurde bei -78°C Tetracyanoethylen (100 mg, 0.781 mmol, 1.5 eq.) gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan / Et_2O = 20 / 1) gereinigt. Es wurde **129** (72 mg, 0.211 mmol, 39 %) als weißer Feststoff erhalten.

R_f (Pentan / Et_2O = 20 / 1) = 0.32.

Smpkt.: $157\text{--}159^\circ\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.53-7.40 (m, 5 H), 5.69-5.65 (m, 1 H), 4.34-4.29 (m, 1 H), 3.19-3.09 (m, 1 H), 3.04-2.89 (m, 3 H), 1.74 (s, 3 H), 1.74 (s, 3 H), 1.67 (s, 3 H).

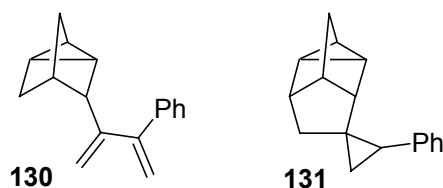
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 133.9 (C_q), 133.4 (C_q), 130.4 (CH), 129.7 (C_q), 129.6 (2 CH), 129.4 (2 CH), 122.1 (C_q), 121.2 (CH), 111.2 (CN), 111.0 (CN), 110.8 (CN), 109.1 (CN), 47.5 (CH), 45.7 (C_q), 41.5 (CH_2), 39.6 (C_q), 34.8 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.8 (CH_3), 18.2 (CH_3).

MS (EI): m/z (%) = 121 (36), 142 (23), 169 (55), 197 (91), 212 (31), 340 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$: ber.: m/z = 340.1688, gef.: 340.1655.

IR (neat): 3065 (w), 3034 (w), 2990 (m), 2924 (s), 2860 (m), 2256 (w), 1628 (m), 1456 (s), 1435 (s), 1376 (m), 737 (s), 703 (s).

Synthese von Dien **130** und Spiro-Verbindung **131**



In Analogie zu AAV 1 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (70 mg, 0.113 mmol, 4.9 mol%), ZnI_2 (180 mg, 0.564 mmol), 2-Methylencyclopropylbenzol (**127**) (300 mg, 2.30 mmol, 1.0 eq.), Norbornadien (0.27 ml, 230 mg, 2.50 mmol, 1.1 eq.) und Bu_4NBH_4 (35 mg, 0.136 mmol) in CH_2Cl_2 (2.0 ml) 20 h lang umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Eluent: Pentan) gereinigt. Es wurde eine Mischung der Isomere **130** und **131** (407 mg, 1.83 mmol, 80 %) als farbloses Öl erhalten (**130** : **131** = 59 : 41, bestimmt durch GC-Analyse). Analysenreine Proben von **130** und **131** wurden durch ausgedehnte Säulenchromatographie erhalten.

Dien 130

R_f (Pentan) = 0.78.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.25-7.15 (m, 5 H), 5.14 (d, J = 1.7 Hz, 1 H), 5.10 (t, J = 1.9 Hz, 1 H), 5.07 (d, J = 1.9 Hz, 1 H), 4.95 (dd, J = 1.9, 0.8 Hz, 1 H), 2.32 (s, 1 H), 1.75-1.70 (m, 1 H), 1.32 (dt, J = 10.0, 1.5 Hz, 1 H), 1.22 (t, J = 1.6 Hz, 2 H), 1.11-0.96 (m, 4 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 151.4 (C_q), 149.2 (C_q), 141.5 (C_q), 128.2 (2 CH), 128.1 (2 CH), 127.4 (CH), 115.4 (CH_2), 113.2 (CH_2), 48.1 (CH), 34.7 (CH_2), 32.7 (CH), 29.3 (CH_2), 13.8 (CH), 11.7 (CH), 10.2 (CH).

MS (EI): m/z (%) = 129 (36), 156 (100), 168 (21), 179 (22), 193 (58), 222 (31, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$: ber.: m/z = 222.1409, gef.: m/z = 222.1402.

IR (neat): 3057 (s), 2939 (s), 2865 (s), 1625 (m), 1589 (m), 1574 (m), 1493 (s), 1444 (s), 901 (s), 809 (s), 778 (s), 702 (s).

Spiro-Verbindung 131

R_f (Pentan) = 0.62.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.29 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.17 (tt, J = 7.4, 1.1 Hz, 1 H), 7.03 (d, J = 7.5 Hz, 2 H), 2.00 (t, J = 1.9 Hz, 1 H), 1.93 (dd, J = 8.7, 5.7 Hz, 1 H), 1.87 (s, 1 H), 1.57-1.52 (m, 2 H), 1.51 (t, J = 2.1 Hz, 1 H), 1.43 (dd, J = 12.3, 3.9 Hz, 1 H), 1.39 (d, J = 12.3 Hz, 1 H), 1.19 (t, J = 4.6 Hz, 1 H), 1.17-1.13 (m, 2 H), 1.03 (td, J = 5.5, 1.9 Hz, 1 H), 0.94 (t, J = 5.5 Hz, 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 140.8 (C_q), 128.1 (2 CH), 127.8 (2 CH), 125.2 (CH), 53.5 (CH), 44.0 (CH), 41.9 (CH), 33.4 (C_q), 32.8 (CH_2), 32.3 (CH_2), 29.3 (CH), 15.8 (CH_2), 15.6 (CH), 15.1 (CH), 14.6 (CH).

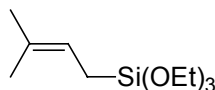
MS (EI): m/z (%) = 117 (50), 131 (80), 142 (30), 156 (50), 181 (29), 222 (100, M^+).

HRMS (EI): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$: ber.: m/z = 222.1409, gef.: m/z = 222.1410.

IR (neat): 3057 (s), 2963 (s), 2932 (s), 1606 (s), 1498 (s), 1454 (s), 795 (s), 698 (s).

9 Kobalt(I)-katalysierte 1,4-Hydrosilylierungen

Synthese von Triethoxy(3-methyl-2-butenyl)silan (**132a**)



Nach AAV 8 wurden CoBr_2 (20 mg, 0.0914 mmol, 0.98 mol%), ZnI_2 (50 mg, 0.157 mmol), PnBu_3 (45 mg, 0.222 mmol, 2.4 mol%), Isopren (1.50 ml, 1.03 g, 15.2 mmol, 1.6 eq.), Bu_4NBH_4 (30 mg, 0.117 mmol) und Triethoxysilan (1.53 g, 9.33 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) umgesetzt. Nach der Destillation wurde **132a** (1.94 g, 8.33 mmol, 89 %) als farbloses Öl erhalten. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den in der Literatur^{80l,o} angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 82 °C (10 mbar), Lit.:^{80l} 115 °C (32 mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.21-5.11 (m, 1 H), 3.81 (q, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.68 (s, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 1.53 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 1.21 (t, J = 7.0 Hz, 9 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 130.8 (C_q), 117.3 (CH), 58.6 (3 OCH_2), 25.9 (CH_3), 18.4 (3 CH_3), 17.7 (CH_3), 12.5 (Si-CH_2).

MS (EI): m/z (%) = 119 (48), 135 (13), 163 (100), 232 (15, M^+).

Synthese von Trichlor(3-methyl-2-butenyl)silan (**134a**) und Trichlor(2-methyl-2-butenyl)silan (**134b**)

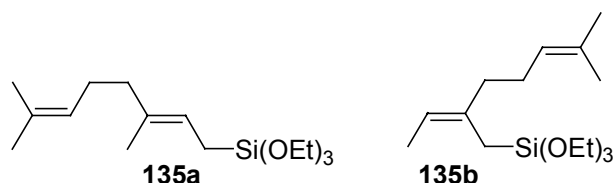


In Analogie zu AAV 8 wurden CoBr_2 (80 mg, 0.366 mmol, 4.6 mol%), ZnI_2 (400 mg, 1.25 mmol), PnBu_3 (10 Gew.% in Hexan, 1.61 g, 0.796 mmol, 10 mol%), Isopren (1.00 ml, 689 mg, 10.1 mmol, 1.3 eq.) und Trichlorsilan (1.07 g, 7.93 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (5.0 ml) umgesetzt. Abweichend von AAV 8 wurde Zink-Staub (40 mg, 0.612 mmol) anstatt Bu_4NBH_4 verwendet. Nach der Destillation wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **134a** und **134b** (849 mg, 4.17 mmol, 53 %) als farbloses Öl erhalten (**134a** : **134b** = 66 : 34, bestimmt durch $^1\text{H-NMR}$). Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten stimmen mit den in der Literatur^{80j-l} angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 43-47 °C (20 mbar), Lit.:^{80l} 99 °C (75 mbar).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = Signale von **134a**: δ = 5.18-5.07 (m, 1 H), 2.27 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 1.76 (s, 3 H), 1.64 (s, 3 H). Signale von **134b**: δ = 5.42 (q, J = 6.8 Hz, 1 H), 2.38 (s, 2 H), 1.82 (t, J = 1.5 Hz, 3 H), 1.60 (d, J = 6.8 Hz, 3 H).

Synthese von ((2*E*)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl)(triethoxy)silan (**135a**) und Triethoxy(2-((*Z*)-ethyliden)-6-methyl-5-heptenyl)silan (**135b**)



Nach AAV 8 wurden $\text{CoBr}_2(\text{PiBu}_3)_2$ (20 Gew.% in CH_2Cl_2 , 190 mg, 0.0610 mmol, 1.0 mol%), ZnI_2 (70 mg, 0.219 mmol), Myrcen (Reinheit 90 %, 1.30 ml, 928 mg, 6.81 mmol, 1.2 eq.), Bu_4NBH_4 (20 mg, 0.0777 mmol) und Triethoxysilan (968 mg, 5.89 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (1.0 ml) umgesetzt. Nach der Destillation wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **135a** und **135b** (1.34 g, 4.47 mmol, 76 %) als farbloses Öl erhalten (**135a** : **135b** = ~ 90 : 10, bestimmt durch GC-MS-Analyse). Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur⁸⁰ⁱ angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 83-86 °C (0.1 mbar), Lit.:⁸⁰ⁱ 150 °C (16 mbar).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.18 (tq, J = 8.1, 1.2 Hz, 1 H), 5.12-5.03 (m, 1 H), 3.79 (q, J = 7.0 Hz, 6 H), 2.10-1.93 (m, 4 H), 1.65 (s, 3 H), 1.59 (s, 3 H), 1.57 (s, 3 H), 1.53 (d, J = 8.1 Hz, 2 H), 1.19 (t, J = 7.0 Hz, 9 H) (Signale von **135a**, die Signale des Nebenisomers **135b** sind nicht aufgelöst).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): Signale von **135a**: δ = 134.3 (C_q), 131.2 (C_q), 124.6 (CH), 117.3 (CH), 58.6 (3 OCH_2), 40.0 (CH_2), 26.9 (CH_2), 25.7 (CH_3), 18.4 (3 CH_3), 17.7 (CH_3), 15.9 (CH_3), 12.5 (Si- CH_2). Zusätzliche Signale von **135b**: δ = 124.7 (CH), 116.9 (CH), 38.9 (CH_2) (die restlichen Signale von **135b** sind nicht aufgelöst).

MS (EI) : m/z (%) = 119 (21), 163 (100), 231 (10), 257 (12), 300 (3, M^+).

Synthese von (2,3-Dimethyl-2-butenyl)(triethoxy)silan (**136a**) und (2,3-Dimethyl-3-butenyl)(triethoxy)silan (**136b**)



In Analogie zu AAV 8 wurden $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (280 mg, 0.454 mmol, 4.8 mol%), ZnI_2 (700 mg, 2.19 mmol), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (1.50 ml, 1.09 g, 13.8 mmol, 1.4 eq.) und Triethoxysilan (1.55 g, 9.44 mmol, 1.0 eq.) in CH_2Cl_2 (5.0 ml) umgesetzt. Abweichend von AAV 8 wurde Zink-Staub (65 mg, 0.994 mmol) anstatt Bu_4NBH_4 verwendet. Nach der Destillation wurde eine nicht trennbare Mischung der Isomere **136a** und **136b** (1.09 g, 4.41 mmol, 47 %) als farbloses Öl erhalten (**136a** : **136b** = 96 : 4, bestimmt durch ^1H -NMR). Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur^{80j} angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 50-52 °C (2 mbar), Lit.:^{80j} 72 °C (4 mbar).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = Signale von **136a**: δ = 3.79 (q, J = 7.0 Hz, 6 H), 1.70 (s, 3 H), 1.64 (s, 3 H), 1.63 (s, 3 H), 1.60 (s, 2 H), 1.20 (t, J = 7.0 Hz, 9 H). Zusätzliche Signale von **136b**: δ = 4.72-4.68 (m, 1 H), 4.59 (pent, J = 1.6 Hz, 1 H), 1.08 (d, J = 6.8 Hz, 3 H), 0.83 (dd, J = 15.3, 5.0 Hz, 1 H), 0.68 (dd, J = 15.3, 9.6 Hz, 1 H) (die restlichen Signale von **136b** sind nicht aufgelöst).

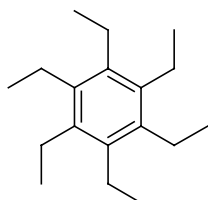
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): Signale von **136a**: δ = 126.6 (C_q), 122.3 (C_q), 58.5 (3 OCH_2), 20.9 (CH_3), 20.6 (CH_3), 20.6 (CH_3), 19.4 (Si- CH_2), 18.4 (3 CH_3). Zusätzliche Signale von

136b: δ = 108 (CH₂), 36.3 (CH), 22.2 (CH₃), 17.8 (Si-CH₂) (die restlichen Signale von **136b** sind nicht aufgelöst).

MS (EI) : m/z (%) = 119 (45), 135 (12), 163 (100), 246 (18, M⁺).

10 Kobalt(I)-katalysierte Cyclotrimerisierungen

Synthese von Hexaethylbenzol



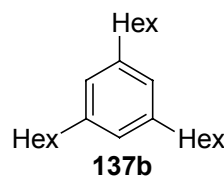
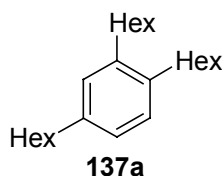
In einem 25 ml Schlenkkolben wurden CoBr₂ (42 mg, 0.192 mmol, 2.2 mol%) und trockenes ZnI₂ (220, mg, 0.689 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (1.0 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Nach der Zugabe von *Pi*Bu₃ (Reinheit 93 %, 86 mg, 0.384 mmol, 4.5 mol%) und 3-Hexin (701 mg, 8.53 mmol, 1.0 eq.) wurde Bu₄NBH₄ (75 mg, 0.291 mmol) Portionsweise zugegeben. Danach wurden die Komponenten 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Triethoxysilan (1.35 g, 8.24 mmol, 1.0 eq.) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe änderte sich hierbei von grün nach dunkelbraun. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz fraktionierend destilliert. Es wurde Hexaethylbenzol (425 mg, 1.72 mmol, 61 %) als weißer Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur^{84,127} angegebenen Daten überein.

Sdpkt.: 62-63 °C (30 mbar), Lit.:¹²⁷ 50 °C (15 mbar).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.66 (q, *J* = 7.5 Hz, 12 H), 1.22 (t, *J* = 7.5 Hz, 18 H).

MS (EI) : m/z (%) = 217 (19), 231 (100), 246 (56, M⁺).

Synthese von 1,2,4-Trihexylylbenzol (137a) und 1,3,5-Trihexylylbenzol (137b)



In einem 25 ml Schlenkkolben wurden CoBr₂(*Pi*Bu₃)₂ (20 Gew.% in CH₂Cl₂, 600 mg, 0.193 mmol, 3.5 mol%) und trockenes ZnI₂ (200 mg, 0.627 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (2.0 ml) unter einer Stickstoffatmosphäre suspendiert. Nach der Zugabe von 1-Octin (605 mg, 5.49 mmol, 1.0 eq.) und Triethoxysilan (282 mg, 1.72 mmol, 0.31 eq.) wurde Bu₄NBH₄ (65 mg, 0.253 mmol) zugegeben, wobei sich die Farbe sofort von grün nach dunkelbraun änderte. Die Reaktionsmischung wurde 7 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend säulenchromatographisch (Eluent: Pentan) gereinigt. Es wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **137a** und **137b** (417 mg, 1.26 mmol, 69 %) als farbloses Öl erhalten (**137a** : **137b** = 61 : 39, bestimmt durch ¹H-NMR). Die ¹H-NMR-Daten des Isomerengemisches stimmen mit den in der Literatur⁸⁴ angegebenen Daten überein.

H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = Signale von **137a**: δ = 7.09 (d, J = 7.3 Hz, 1 H), 7.01-6.93 (m, 2 H), 2.59 (t, J = 7.4 Hz, 6 H), 1.73-1.22 (m, 24 H), 0.93 (br.s, 9 H). Zusätzliches Signale von **137b**: δ = 6.85 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **137b** sind nicht aufgelöst).

MS (EI) : m/z (%) = 105 (28), 119 (39), 175 (23), 189 (100), 259 (30), 330 (43, M⁺).

11 Kobalt(I)-katalysierte Diels-Alder-, 1,4-Hydrovinylierungs- und 1,4-Hydrosilylierungs-Reaktionen im größeren Maßstab

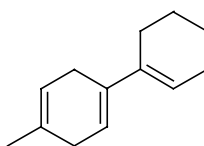
Synthese von 1-Isopropenyl-4-methyl-1,4-cyclohexadien (Mentha-1,4,8-trien) (**43**)



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Trockeneiskühler und Tropftrichter wurden in einer Argon-Atmosphäre trockenes ZnI₂ (5.30 g, 16.6 mmol) und Zink-Staub (650 mg, 9.94 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden die Komponenten 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CoBr₂(dppe) (1.91 g, 3.09 mmol, 0.97 mol%) zugegeben und die Feststoffe in trockenem CH₂Cl₂ (40 ml) suspendiert. Anschließend wurde frisch destilliertes und entgastes Isopren (25.8 g, 378 mmol, 1.2 eq.) zugegeben. Danach wurde frisch destilliertes und entgastes 3-Methylbut-3-en-1-in (21.2 g, 320 mmol, 1.0 eq.) langsam zugetropft, so dass die Lösung gelinde siedete. Die Farbe änderte sich hierbei von grün nach dunkelbraun. Nach dem Abklingen der sehr exothermen Reaktion (**Vorsicht!**) wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Reaktionsansatz fraktionierend destilliert. Es wurde eine nicht trennbare Mischung aus **43** und dem umgelagerten Produkt **145** (14.8 g, 110 mmol, 34 %) als farbloses Öl erhalten (**43** : **145** = 80 : 20, bestimmt durch ¹H-NMR). Die analytischen Daten von **43** sind bereits in Kap. 4.2 angegeben.

Sdpkt.: 79-81 °C (38 mbar), Lit.:¹²⁸ 192-196 °C

Synthese von 1-(1-Cyclohexen-1-yl)-4-methyl-1,4-cyclohexadien (**15**)¹⁸



In einem druckstabilen Rohr wurden in einer Argon-Atmosphäre trockenes ZnI₂ (950 mg, 2.98 mmol) und Zink-Staub (100 mg, 1.53 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden die Komponenten 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CoBr₂(dppe) (300 mg, 0.486 mmol, 1.0 mol%) zugegeben und die Feststoffe in trockenem CH₂Cl₂ (10 ml) suspendiert. Anschließend wurden frisch destilliertes und entgastes Isopren (5.11 g, 75.0 mmol, 1.6 eq.) sowie frisch destilliertes und entgastes 1-Ethynylcyclohexen (4.98 g, 46.9 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach einer Induktionsphase von 1 h von grün nach dunkelbraun änderte und eine sehr exotherme Reaktion (**Vorsicht!**) einsetzte.

Danach wurde der Reaktionsansatz über wenig Kieselgel filtriert (Eluent : Pentan / Et₂O = 20 / 1). Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde **15** (7.89 g, 45.3 mmol, 96 %) als blassgelber Feststoff in sehr guter Reinheit (> 95 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 5.79-5.66 (m, 2 H), 5.54-5.44 (m, 1 H), 2.93-2.81 (m, 2 H), 2.67-2.54 (m, 2 H), 2.25-2.15 (m, 2 H), 2.12-1.98 (m, 2 H), 1.73-1.39 (m, 4 H), 1.63 (s, 3 H).

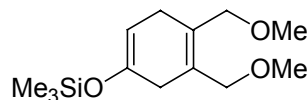
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 136.3 (C_q), 134.3 (C_q), 130.3 (C_q), 122.2 (CH), 119.7 (CH), 118.6 (CH), 32.2 (CH₂), 27.8 (CH₂), 26.2 (CH₂), 25.9 (CH₂), 23.5 (CH₂), 23.1 (CH₃), 22.9 (CH₂).

MS (EI): m/z (%) = 91 (92), 131 (75), 159 (47), 174 (100, M⁺).

HRMS (EI): C₁₃H₁₈: ber.: m/z = 174.1409, gef.: m/z = 174.1408.

IR (neat): 3042 (m), 3022 (m), 2925 (s), 1622 (w), 1445 (s), 820 (w), 798 (w), 774 (m).

Synthese von (4,5-Bismethoxymethyl-1,4-cyclohexadienyloxy)trimethylsilan (**138**)²¹



In einem druckstabilen Rohr wurde in einer Argon-Atmosphäre trockenes ZnI₂ (1.40 g, 4.39 mmol) und Zink-Staub (170 mg, 2.60 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden die Komponenten 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CoBr₂(dppe) (535 mg, 0.867 mmol, 2.1 mol%) zugegeben und die Feststoffe in trockenem CH₂Cl₂ (15 ml) suspendiert. Anschließend wurden frisch destilliertes und entgastes 2-Tri-methylsilyloxybutadien (6.13 g, 48.5 mmol, 1.2 eq.) sowie frisch destilliertes und entgastes 1,4-Dimethoxybut-2-in (4.63 g, 40.1 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach einer Induktionsphase von 1 h von grün nach dunkelbraun änderte und eine sehr exotherme Reaktion (**Vorsicht!**) einsetzte. Danach wurde der Reaktionsansatz über wenig Kieselgel (Eluent: Et₂O) filtriert. Nach dem Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde **138** (9.44 g, 39.3 mmol, 97 %) als blassgelbes Öl in sehr guter Reinheit (> 95 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.85-4.79 (m, 1 H), 3.73 (s, 4 H), 2.98 (s, 3 H), 2.97 (s, 3 H), 2.93-2.85 (m, 4 H), 0.08 (s, 9 H).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 147.8 (C_q), 129.6 (C_q), 129.5 (C_q), 99.8 (CH), 70.8 (OCH₂), 70.7 (OCH₂), 57.1 (OCH₃), 57.1 (OCH₃), 33.4 (CH₂), 30.1 (CH₂), 0.0 (3 SiCH₃).

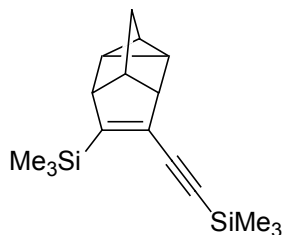
MS (ESI): m/z (%) = 225 (100), 257 (3, [M+H]⁺), 279 (86, [M+Na]⁺).

HRMS (ESI): C₁₃H₂₄O₃SiNa: ber.: m/z = 279.1392, gef.: m/z = 279.1383 ([M+Na]⁺).

C₁₃H₂₅O₃Si: ber.: m/z = 257.1573, gef.: m/z = 257.1606 ([M+H]⁺).

IR (neat): 2959 (s), 2926 (s), 2894 (s), 2820 (s), 1700 (m), 1669 (m), 1609 (w), 1450 (m), 1393 (m), 1253 (s), 1230 (s), 1179 (s), 1086 (s), 910 (s), 866 (s), 846 (s).

Synthese von Trimethyl(2-(2-trimethylsilyl)tetracyclo[4.3.0.0^{4,9}.0^{5,7}]-2-nonen-3-yl)ethinsilan (**139**)²²



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden in einer Argon-Atmosphäre trockenes ZnI_2 (1.00 g, 3.13 mmol) und Zink-Staub (170 mg, 2.29 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden die Komponenten 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (406 mg, 0.658 mmol, 2.6 mol%) zugegeben und die Feststoffe in trockenem CH_2Cl_2 (10 ml) suspendiert. Anschließend wurden frisch destilliertes und entgastes Norbornadien (2.75 g, 29.9 mmol, 1.2 eq.) sowie 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien (5.01 g, 25.8 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach einer Induktionsphase von 30 min von grün nach dunkelbraun änderte und eine exotherme Reaktion einsetzte. Danach wurde der Reaktionsansatz über wenig Kieselgel (Eluent : Pentan / Et_2O = 5 / 1) filtriert, um die Salze zu entfernen. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Eluent: Pentan) wurde **139** (7.11 g, 24.8 mmol, 96 %) als weißer Feststoff erhalten. Die ^1H -NMR-Daten stimmen mit den in der Literatur²² angegebenen Daten überein.

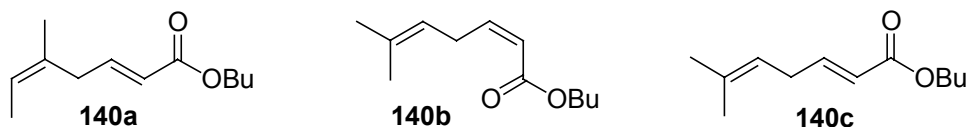
R_f (Pentan) = 0.70.

Smpkt.: < 30 °C.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.73-2.67 (m, 2), 1.98-1.93 (m, 1 H), 1.67 (tq, J = 4.8, 1.4 Hz, 1 H), 1.55 (dt, J = 11.6, 1.5 Hz, 1 H), 1.52 (dt, J = 11.6, 1.4 Hz, 1 H), 1.45-1.38 (m, 1 H), 1.22-1.15 (m, 1 H), 0.19 (s, 9 H), 0.17 (s, 9 H).

MS (EI): m/z (%) = 73 (100), 155 (10), 183 (31), 197 (83), 212 (15), 271 (10), 286 (32, M^+).

Synthese von (2*E*,5*Z*)-5-Methyl-2,5-heptadiensäurebutylester (**140a**), (2*Z*)-6-Methyl-2,5-heptadiensäurebutylester (**140b**) und (2*E*)-6-Methyl-2,5-heptadiensäurebutylester (**140c**)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden in einer Argon-Atmosphäre trockenes ZnI_2 (2.62 g, 8.21 mmol) und Zink-Staub (440 mg, 6.73 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden die Komponenten 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde $\text{CoBr}_2(\text{dppe})$ (1.00 g, 1.62 mmol, 1.0 mol%) zugegeben und die Feststoffe in trockenem CH_2Cl_2 (20 ml) suspendiert. Anschließend wurden frisch destilliertes und entgastes Isopren (15.0 g, 220 mmol, 1.4 eq.) sowie frisch destillierter und entgaster Acrylsäurebutyl-ester (20.2 g, 159 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe innerhalb von 30 min von grün nach dunkelbraun änderte. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz fraktionierend destilliert. Es wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **140a**, **140b** und **140c** (27.9 g, 142 mmol, 90 %) als farbloses Öl erhalten (**140a** : **140b** : **140c** ~ 80 : 10 : 10, bestimmt durch GC-MS-Analyse).

Sdpkt.: 56-58 °C (0.1 mbar).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): Signale von **140a**: δ = 6.85 (dt, *J* = 15.6, 6.7 Hz, 1 H), 5.77 (d, *J* = 15.6 Hz, 1 H), 5.32 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 4.08 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 2.85 (d, *J* = 6.6 Hz, 2 H), 1.63 (s, 3 H), 1.62-1.55 (m, 2 H), 1.52 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H), 1.35 (sex, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 0.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **140b**: δ = 6.09 (dt, *J* = 11.5, 7.6 Hz, 1 H), 5.69 (dt, *J* = 11.5, 1.5 Hz, 1 H), 5.13-5.07 (m, 1 H), 3.71 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 1.68 (s, 3 H), 1.66 (s, 3 H) (die restlichen Signale von **140b** und die Signale von **140c** sind nicht aufgelöst).

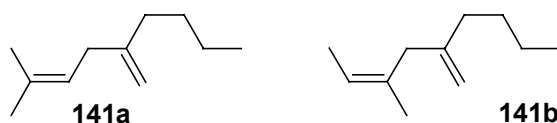
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Signale von **140a**: δ = 166.8 (CO₂Bu), 146.1 (CH), 131.7 (C_q), 121.7 (CH), 121.7 (CH), 64.1 (OCH₂), 34.5 (CH₂), 30.8 (CH₂), 23.5 (CH₃), 19.2 (CH₂), 13.7 (CH₃), 13.3 (CH₃). Zusätzliche Signale von **140b** und **140c**: δ = 166.9 (CO₂Bu), 166.6 (CO₂Bu), 148.6 (CH), 147.6 (CH), 121.1 (CH), 120.8 (CH), 119.2 (CH), 119.1 (CH), 64.1 (OCH₂), 63.8 (OCH₂), 28.3 (CH₂), 25.7 (CH₃), 17.8 (CH₃), 17.7 (CH₃).

MS (EI): *m/z* (%) = 95 (100), 123 (22), 140 (15), 196 (2, M⁺).

HRMS (EI): C₁₂H₂₀O₂: ber.: *m/z* = 196.1463, gef.: *m/z* = 196.1452.

IR (neat): 2961 (s), 2874 (s), 1723 (s), 1651 (s), 1457 (s), 1378 (s), 1320 (s), 1271 (s), 1188 (s), 982 (s), 816 (m).

Synthese von 2-Butyl-5-methyl-1,4-hexadien (**141a**) und (4*Z*)-2-Butyl-4-methyl-1,4-hexadien (**141b**)³¹



In einem 250 ml Schlenkkolben wurde in einer Argon-Atmosphäre trockenes ZnI₂ (4.15 g, 13.0 mmol) vorgelegt und 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde CoBr₂(dppe) (1.50 g, 2.43 mmol, 0.97 mol%) zugegeben und die Feststoffe in trockenem CH₂Cl₂ (30 ml) suspendiert. Anschließend wurden frisch destilliertes und entgastes Isopren (30.1 g, 441 mmol, 1.8 eq.) sowie frisch destilliertes und entgastes 1-Hexen (21.1 g, 251 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Danach wurde unter Rühren Bu₄NBH₄ (1.00 g, 3.89 mmol) in fünf Portionen über einen Zeitraum von 15 min zugegeben, wobei sich die Farbe von grün nach dunkelbraun änderte. Im folgenden wurde die Reaktionsmischung 16 h auf 40 °C erhitzt und anschließend über wenig Kieselgel (Eluent : Pentan / Et₂O = 5 / 1) filtriert, um die Salze zu entfernen. Nach fraktionierender Destillation mit einer 10 cm Vigreux-Kolonnen wurde eine nicht trennbare Mischung der Regioisomere **141a** und **141b** (33.8 g, 222 mmol, 88 %) als farbloses Öl erhalten (**141a** : **141b** = 78 : 22, bestimmt durch ¹H-NMR).

Sdpkt.: 62-64°C (40 mbar).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale von **141a**: δ = 5.22-5.14 (m, 1 H), 4.70 (br.s, 2 H), 2.69 (d, *J* = 7.3 Hz, 2 H), 2.01 (t, *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.73 (s, 3 H), 1.62 (s, 3 H), 1.45-1.28 (m, 4 H), 0.91 (t, *J* = 7.1 Hz, 3 H). Zusätzliche Signale von **141b**: δ = 5.35 (q, *J* = 6.6 Hz, 1 H), 4.77-4.73 (m, 2 H), 2.73 (s, 2 H), 1.58 (d, *J* = 6.6 Hz, 3 H) (die restlichen Signale von **141b** sind nicht aufgelöst).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Signale von **141a**: δ = 149.7 (C_q), 132.9 (C_q), 122.3 (CH), 108.8 (CH₂), 36.1 (CH₂), 35.1 (CH₂), 30.2 (CH₂), 25.9 (CH₃), 22.7 (CH₂), 17.8 (CH₃), 14.2 (CH₃). Zusätzliche Signale von **141b**: δ = 147.4 (C_q), 133.9 (C_q), 120.7 (CH), 109.7 (CH₂), 38.5

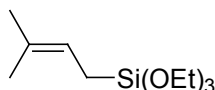
(CH₂), 35.7 (CH₂), 30.2 (CH₂), 23.5 (CH₃), 13.6 (CH₃) (die restlichen Signale von **141b** sind nicht aufgelöst).

MS (EI): m/z (%) = 95 (100), 109 (31), 152 (13, M⁺).

HRMS (EI): C₁₁H₂₀: ber.: m/z = 152.1565, gef.: m/z = 152.1571.

IR (neat): 3079 (m), 2959 (s), 2932 (s), 2873 (s), 1644 (m), 1466 (s), 1379 (s), 1363 (s), 890 (m).

Synthese von Triethoxy(3-methyl-2-butenyl)silan (**132a**)



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden in einer Argon-Atmosphäre CoBr₂ (270 mg, 1.23 mmol, 1.0 mol%) und trockenes ZnI₂ (1.20 g, 3.76 mmol) vorgelegt. Anschließend wurden die Komponenten 5 min bei 500 °C im Hochvakuum ausgeheizt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Feststoffe in trockenem CH₂Cl₂ (10 ml) suspendiert und *n*-Bu₃ (10 Gew.% in Hexan, 5.42 g, 2.68 mmol, 2.2 mol%) sowie frisch destilliertes und entgastes Iso-pren (13.8 g, 202 mmol, 1.7 eq.) zugegeben. Danach wurde unter Rühren Bu₄NBH₄ (400 mg, 1.55 mmol) in fünf Portionen über einen Zeitraum von 15 min zugegeben, wobei sich die Farbe von grün nach dunkelbraun änderte. Anschließend wurde frisch destilliertes und entgastes Tri-ethoxysilan (20.1 g, 122 mmol, 1.0 eq.) langsam zugegeben und die Reaktionsmischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach einer Induktionsphase von 30 min eine exotherme Reaktion einsetzte. Zur Aufarbeitung wurde der Reaktionsansatz fraktionierend destilliert. Es wurde **132a** (25.4 g, 109 mmol, 90 %) als farbloses Öl erhalten. Die analytischen Daten sind bereits in Kap. 9 angegeben.

D Anhang

1 Abkürzungen

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	Pin	Pinakol
Ac	Acetyl	Pyrr	Pyrrolidyl
acac	Acetylacetonat	q	Quartett
Ar	Aryl	R _f	Retentionsfaktor
Ausb.	Ausbeute	RT	Raumtemperatur
ber.	berechnet	Red.	Reduktion
Bn	Benzyl	s (NMR)	Singulett
br.	breit	s (IR)	stark
Bu	Butyl	Sdpkt.	Siedepunkt
COD	1,5-Cyclooctadien	sept	Septett
C _q	quartärer Kohlenstoff	sex	Sextett
d	dublett	Smpkt.	Schmelzpunkt
DC	Dünnschichtchromatographie	ss	sehr stark
DDQ	2,3-Dichlor,5,6-dicyano- <i>p</i> -benzochinon	t	Triplett
dppe	1,2-Bis(diphenyl- phosphino)ethan	TBS	<i>t</i> -Butyltrimethylsilyl
dppf	1,1'-Bis(diphenyl- phosphino)ferrocen	TCNE	Tetracyanoethylen
dppm	Bis(diphenyl- phosphino)methan	THF	Tetrahydrofuran
dppp	1,3-Bis(diphenyl- phosphino)propan	THP	Tetrahydropyran
ee	Enantiomerenüberschuss	TMS	Trimethylsilyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation	Tol	Tolyl
eq.	Äquivalent	Tos	Tosyl
ESI	Elektronenspray-Ionisation	Verh.	Verhältnis
Et	Ethyl	w	schwach
EWG	elektronenziehende Gruppe		
FG	funktionelle Gruppe		
GC	Gaschromatographie		
gef.	gefunden		
Hex	Hexyl		
HMBC	hetero nuclear bond correlation		
HRMS	hochauflösende Massenspektroskopie		
HOMO	highest occupied molecular orbital		
IR	Infrarot Spektroskopie		
<i>J</i>	Kopplungskonstante		
Kat.	Katalysator		
konz.	konzentriert		
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital		
m (NMR)	Multiplett		
m (IR)	mittel		
M	molar		
Me	Methyl		
MS	Massenspektroskopie		
MTBE	Methyl- <i>t</i> -butylether		
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie		
NOE	nuclear Overhauser effect		
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy		
O- <i>o</i> -BiPh	Tri- <i>o</i> -biphenylphosphit		
pent	Pentett		
Ph	Phenyl		

2 Kristallographische Daten

2.1 Kristallographische Daten von 1,2,3,3a,3b,6,8,8a-Octahydro-7-methyl-2,3,8-methenocyclopenta[a]-inden-4,4,5,5-tetracarbonitril (32)

Crystal data

audit creation method	SHELXL
chemical formula sum	C ₁₈ H ₁₄ N ₄
chemical formula weight	286.33
symmetry cell setting	monoclinic
symmetry space group name H-M	P21/c
cell length a	9.892 (2)
cell length b	12.610 (3)
cell length c	12.837 (2)
cell angle alpha	90.00
cell angle beta	110.727 (13)
cell angle gamma	90.00
cell volume	1497.6 (5)
cell formula units Z	4
cell measurement temperature	293 (2)
cell measurement reflns used	25
cell measurement theta min	9
cell measurement theta max	16
exptl crystal description	plate
exptl crystal colour	colourless
exptl crystal size max	0.57
exptl crystal size mid	0.57
exptl crystal size min	0.33
exptl crystal density meas	?
exptl crystal density diffrn	1.270
exptl crystal density method	?
exptl crystal F 000	600
exptl absorpt coefficient mu	0.079
exptl absorpt correction type	'semi-empirical by psi-scans'
exptl absorpt correction T min	0.9601
exptl absorpt correction T max	0.9992

Exptl special details

diffrn ambient temperature	293 (2)
diffrn radiation wavelength	0.71073
diffrn radiation type	MoK α
diffrn radiation source	'fine-focus sealed tube'
diffrn radiation monochromator	graphite
diffrn measurement device	Nonius MACH3
diffrn measurement method	\o-2\T-scan
diffrn standards number	3
diffrn standards interval count	?
diffrn standards interval time	7200
diffrn standards decay %	-1.6
diffrn reflns number	2506
diffrn reflns av R equivalents	0.0199
diffrn reflns av sigmaI/netI	0.0209
diffrn reflns limit h min	-11
diffrn reflns limit h max	10
diffrn reflns limit k min	0
diffrn reflns limit k max	14
diffrn reflns limit l min	0
diffrn reflns limit l max	14
diffrn reflns theta min	2.34
diffrn reflns theta max	23.97
reflns number total	2347
reflns number observed	1790
reflns observed criterion	>2sigma(I)
computing data collection	CAD4 (Nonius, 1977)
computing cell refinement	CAD4 (Nonius, 1977)
computing data reduction	process MOLEN (Fair, 1990)
computing structure solution	'SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)'
computing structure refinement	'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

```

computing molecular graphics      ZORTEP (Zsolnai, Huttner, 1994)
computing publication material    'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

```

Refine special details

```

refine ls structure factor coef    Fsqd
refine ls matrix type              full
refine ls weighting scheme
  'calc w=1/[\s^2^(Fo^2)+(0.0698P)^2+0.6051P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
atom sites solution primary        direct
atom sites solution secondary      difmap
atom sites solution hydrogens      geom
refine ls hydrogen treatment        riding
refine ls extinction method         none
refine ls extinction coef           ?
refine ls number refls              2347
refine ls number parameters         201
refine ls number restraints         0
refine ls R factor all              0.0687
refine ls R factor obs              0.0473
refine ls wR factor all             0.1398
refine ls wR factor obs             0.1231
refine ls goodness of fit all       1.062
refine ls goodness of fit obs       1.085
refine ls restrained S all          1.062
refine ls restrained S obs          1.085
refine ls shift/esd max             0.000
refine ls shift/esd mean            0.000

```

Atomic coordinates and displacement parameters

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23
U13	U12	Ueq						
N1	0.40171	0.29367	0.37252	1.00000	0.08476	0.06528	0.08997	-0.03441
0.04699	-0.03028	0.07567						
	0.00028	0.00020	0.00022	0.00000	0.00172	0.00158	0.00181	0.00144
0.00146	0.00133	0.00076						
N2	0.54826	-0.02891	0.38644	1.00000	0.06620	0.09973	0.06388	0.01419
0.01349	0.02547	0.07917						
	0.00028	0.00023	0.00021	0.00000	0.00153	0.00204	0.00150	0.00147
0.00124	0.00152	0.00077						
N3	0.18681	0.24990	0.02613	1.00000	0.07761	0.06646	0.07851	0.02573
0.04295	0.02078	0.07006						
	0.00027	0.00020	0.00021	0.00000	0.00159	0.00150	0.00160	0.00134
0.00137	0.00135	0.00069						
N4	0.64430	0.18930	0.18789	1.00000	0.05850	0.09261	0.09602	-0.00514
0.03933	-0.01466	0.07915						
	0.00027	0.00022	0.00024	0.00000	0.00152	0.00191	0.00192	0.00158
0.00137	0.00138	0.00076						
C1	0.35965	0.11073	0.26991	1.00000	0.04120	0.04147	0.04188	-0.00617
0.01791	-0.00495	0.04065						
	0.00023	0.00017	0.00018	0.00000	0.00118	0.00125	0.00119	0.00098
0.00096	0.00096	0.00054						
C2	0.20290	0.07535	0.24532	1.00000	0.03740	0.03505	0.03970	-0.00073
0.01491	-0.00156	0.03704						
	0.00022	0.00017	0.00017	0.00000	0.00111	0.00111	0.00115	0.00091
0.00091	0.00090	0.00050						
H2	0.13900	0.13182	0.20279	1.00000	0.04445			
	0.00022	0.00017	0.00017	0.00000	0.00000			
C3	0.15410	0.04472	0.34259	1.00000	0.04652	0.04263	0.04093	-0.00546
0.01917	-0.00248	0.04236						
	0.00024	0.00018	0.00018	0.00000	0.00124	0.00126	0.00119	0.00099
0.00100	0.00100	0.00054						
H3	0.20496	0.08034	0.41356	1.00000	0.05083			
	0.00024	0.00018	0.00018	0.00000	0.00000			

D. Anhang

C4	0.15781	-0.07806	0.34576	1.00000	0.05203	0.04256	0.04826	0.00953
0.01963	0.00843	0.04711						
	0.00026	0.00018	0.00019	0.00000	0.00135	0.00131	0.00133	0.00106
0.00110	0.00107	0.00059						
H4	0.25353	-0.11101	0.37639	1.00000	0.05653			
	0.00026	0.00018	0.00019	0.00000	0.00000			
C5	0.04925	-0.10995	0.39887	1.00000	0.07653	0.05231	0.06068	0.01095
0.03505	-0.00085	0.06027						
	0.00030	0.00021	0.00023	0.00000	0.00181	0.00156	0.00158	0.00126
0.00141	0.00132	0.00071						
H5A	0.02661	-0.18502	0.39013	1.00000	0.07233			
	0.00030	0.00021	0.00023	0.00000	0.00000			
H5B	0.08096	-0.09082	0.47705	1.00000	0.07233			
	0.00030	0.00021	0.00023	0.00000	0.00000			
C6	-0.07345	-0.04290	0.32892	1.00000	0.05656	0.05606	0.06967	0.00762
0.03568	-0.00636	0.05716						
	0.00028	0.00021	0.00022	0.00000	0.00150	0.00154	0.00167	0.00130
0.00133	0.00122	0.00068						
H6	-0.16733	-0.04215	0.33867	1.00000	0.06860			
	0.00028	0.00021	0.00022	0.00000	0.00000			
C7	-0.00847	0.05492	0.29908	1.00000	0.04992	0.04314	0.06528	0.00638
0.02870	0.00482	0.05053						
	0.00026	0.00019	0.00021	0.00000	0.00134	0.00132	0.00154	0.00117
0.00120	0.00108	0.00061						
H7	-0.05711	0.12392	0.28806	1.00000	0.06064			
	0.00026	0.00019	0.00021	0.00000	0.00000			
C8	-0.05950	-0.03386	0.21585	1.00000	0.04221	0.06318	0.05438	0.00833
0.01216	-0.00665	0.05459						
	0.00026	0.00021	0.00021	0.00000	0.00126	0.00164	0.00143	0.00125
0.00108	0.00115	0.00065						
H8	-0.14372	-0.02666	0.14712	1.00000	0.06551			
	0.00026	0.00021	0.00021	0.00000	0.00000			
C9	0.07716	-0.09061	0.21923	1.00000	0.05482	0.03570	0.04819	-0.00523
0.01956	-0.00897	0.04587						
	0.00025	0.00018	0.00019	0.00000	0.00136	0.00116	0.00130	0.00103
0.00107	0.00104	0.00056						
H9	0.06311	-0.16405	0.19257	1.00000	0.05505			
	0.00025	0.00018	0.00019	0.00000	0.00000			
C10	0.17079	-0.02417	0.17408	1.00000	0.04346	0.03759	0.03640	-0.00095
0.01247	-0.00195	0.03960						
	0.00023	0.00017	0.00017	0.00000	0.00119	0.00115	0.00110	0.00095
0.00094	0.00094	0.00051						
C11	0.23937	-0.05221	0.10656	1.00000	0.04896	0.03856	0.03722	-0.00271
0.01378	0.00097	0.04198						
	0.00024	0.00017	0.00017	0.00000	0.00125	0.00121	0.00116	0.00096
0.00100	0.00099	0.00054						
C12	0.36140	0.01298	0.09543	1.00000	0.05076	0.04580	0.04363	-0.00369
0.02238	0.00544	0.04520						
	0.00025	0.00018	0.00019	0.00000	0.00131	0.00131	0.00123	0.00105
0.00104	0.00106	0.00056						
H12A	0.34345	0.02426	0.01692	1.00000	0.05424			
	0.00025	0.00018	0.00019	0.00000	0.00000			
H12B	0.45041	-0.02717	0.12595	1.00000	0.05424			
	0.00025	0.00018	0.00019	0.00000	0.00000			
C13	0.38253	0.12165	0.15402	1.00000	0.04087	0.04500	0.04867	-0.00160
0.02269	-0.00049	0.04300						
	0.00023	0.00018	0.00019	0.00000	0.00120	0.00131	0.00129	0.00105
0.00101	0.00099	0.00055						
C14	0.38603	0.21410	0.32861	1.00000	0.04895	0.05374	0.05727	-0.01672
0.02862	-0.01712	0.05067						
	0.00025	0.00021	0.00021	0.00000	0.00137	0.00151	0.00146	0.00125
0.00118	0.00114	0.00062						
C15	0.46591	0.03226	0.33739	1.00000	0.04413	0.06402	0.04177	-0.00390
0.01254	0.00150	0.05069						

D. Anhang

0.00108	0.00026 0.00123	0.00022 0.00061	0.00020	0.00000	0.00130	0.00159	0.00127	0.00122
C16	0.21180	-0.15444	0.04204	1.00000	0.07870	0.04693	0.05209	-0.01351
0.02656	-0.00562	0.05832						
	0.00031	0.00020	0.00022	0.00000	0.00182	0.00144	0.00146	0.00116
0.00134	0.00128	0.00068						
H16A	0.29309 0.00205	-0.20090 0.00137	0.07297 0.00231	0.64661 0.02830	0.06999 0.00000			
H16B	0.19805 0.00474	-0.14001 0.00042	-0.03447 0.00079	0.64661 0.02830	0.06999 0.00000			
H16C	0.12666 0.00272	-0.18765 0.00175	0.04645 0.00306	0.64661 0.02830	0.06999 0.00000			
H16D	0.20661 0.00475	-0.21169 0.00055	0.08978 0.00100	0.35339 0.02830	0.06999 0.00000			
H16F	0.28908 0.00242	-0.16739 0.00178	0.01487 0.00312	0.35339 0.02830	0.06999 0.00000			
H16E	0.12210 0.00237	-0.14948 0.00128	-0.01970 0.00214	0.35339 0.02830	0.06999 0.00000			
C17	0.27380	0.19672	0.08369	1.00000	0.05567	0.04226	0.05364	0.00724
0.02973	0.00346	0.04772						
	0.00027	0.00019	0.00021	0.00000	0.00144	0.00132	0.00142	0.00116
0.00122	0.00117	0.00059						
C18	0.52970	0.16169	0.17193	1.00000	0.04843	0.05884	0.05681	-0.00608
0.02772	-0.00418	0.05224						
	0.00027	0.00021	0.00021	0.00000	0.00145	0.00155	0.00151	0.00121
0.00118	0.00120	0.00063						

Bond lengths and angles

N1 -	Distance	Angles			
C14	1.134 (0.003)				
	N1 -				
N2 -	Distance	Angles			
C15	1.137 (0.003)				
	N2 -				
N3 -	Distance	Angles			
C17	1.134 (0.003)				
	N3 -				
N4 -	Distance	Angles			
C18	1.133 (0.003)				
	N4 -				
C1 -	Distance	Angles			
C15	1.480 (0.003)				
C14	1.482 (0.003)	109.25 (0.19)			
C2	1.535 (0.003)	112.49 (0.18)	110.09 (0.18)		
C13	1.588 (0.003)	107.41 (0.17)	110.02 (0.18)	107.52 (0.17)	
	C1 -	C15	C14	C2	
C2 -	Distance	Angles			
C10	1.519 (0.003)				
C1	1.535 (0.003)	110.16 (0.17)			
C3	1.539 (0.003)	102.85 (0.17)	119.36 (0.18)		
	C2 -	C10	C1		
C3 -	Distance	Angles			
C7	1.510 (0.003)				
C2	1.539 (0.003)	106.11 (0.18)			
C4	1.549 (0.003)	96.15 (0.18)	105.12 (0.18)		
	C3 -	C7	C2		
C4 -	Distance	Angles			
C5	1.516 (0.003)				
C9	1.543 (0.003)	105.16 (0.20)			
C3	1.549 (0.003)	105.25 (0.19)	94.37 (0.18)		
	C4 -	C5	C9		
C5 -	Distance	Angles			
C6	1.491 (0.004)				
C4	1.516 (0.003)	97.71 (0.19)			

	C5 -	C6	
C6 -	Distance	Angles	
C5	1.491 (0.004)		
C7	1.502 (0.003)	106.77 (0.21)	
C8	1.510 (0.004)	106.84 (0.21)	59.99 (0.16)
	C6 -	C5	C7
C7 -	Distance	Angles	
C6	1.502 (0.003)		
C8	1.506 (0.004)	60.27 (0.17)	
C3	1.510 (0.003)	109.38 (0.20)	104.18 (0.19)
	C7 -	C6	C8
C8 -	Distance	Angles	
C7	1.506 (0.004)		
C6	1.510 (0.004)	59.73 (0.16)	
C9	1.517 (0.003)	105.00 (0.19)	108.70 (0.21)
	C8 -	C7	C6
C9 -	Distance	Angles	
C10	1.509 (0.003)		
C8	1.517 (0.003)	112.91 (0.19)	
C4	1.543 (0.003)	100.86 (0.18)	96.04 (0.19)
	C9 -	C10	C8
C10 -	Distance	Angles	
C11	1.324 (0.003)		
C9	1.509 (0.003)	129.03 (0.20)	
C2	1.519 (0.003)	124.65 (0.19)	104.69 (0.17)
	C10 -	C11	C9
C11 -	Distance	Angles	
C10	1.324 (0.003)		
C16	1.504 (0.003)	123.67 (0.21)	
C12	1.509 (0.003)	121.95 (0.20)	114.21 (0.19)
	C11 -	C10	C16
C12 -	Distance	Angles	
C11	1.509 (0.003)		
C13	1.541 (0.003)	114.40 (0.17)	
	C12 -	C11	
C13 -	Distance	Angles	
C17	1.477 (0.003)		
C18	1.480 (0.003)	109.87 (0.20)	
C12	1.541 (0.003)	109.15 (0.19)	109.58 (0.18)
C1	1.588 (0.003)	108.29 (0.17)	110.03 (0.18) 109.90 (0.17)
	C13 -	C17	C18 C12
C14 -	Distance	Angles	
N1	1.134 (0.003)		
C1	1.482 (0.003)	177.86 (0.27)	
	C14 -	N1	
C15 -	Distance	Angles	
N2	1.137 (0.003)		
C1	1.480 (0.003)	177.96 (0.26)	
	C15 -	N2	
C16 -	Distance	Angles	
C11	1.504 (0.003)		
	C16 -		
C17 -	Distance	Angles	
N3	1.134 (0.003)		
C13	1.477 (0.003)	176.31 (0.28)	
	C17 -	N3	
C18 -	Distance	Angles	
N4	1.133 (0.003)		
C13	1.480 (0.003)	177.58 (0.29)	
	C18 -	N4	

Selected torsion angles

C15-C1-C2-C10	-64.16 (0.23)	C1-C2-C10-C9	141.22 (0.18)
C14-C1-C2-C10	173.74 (0.18)	C3-C2-C10-C9	12.94 (0.21)

C13-C1-C2-C10	53.89 (0.22)	C9-C10-C11-C16	13.02 (0.37)
C1-C1-C2-C3	54.42 (0.25)	C2-C10-C11-C16	176.16 (0.21)
C14-C1-C2-C3	-67.68 (0.25)	C9-C10-C11-C12	-161.90 (0.22)
C1-C1-C2-C3	172.47 (0.18)	C2-C10-C11-C12	1.24 (0.34)
C10-C2-C3-C7	-78.76 (0.20)	C10-C11-C12-C13	-9.08 (0.31)
C1-C2-C3-C7	158.96 (0.19)	C16-C11-C12-C13	175.55 (0.19)
C10-C2-C3-C4	22.39 (0.22)	C11-C12-C13-C17	-79.11 (0.23)
C1-C2-C3-C4	-99.88 (0.22)	C11-C12-C13-C18	160.53 (0.20)
C7-C3-C4-C5	-45.64 (0.23)	C11-C12-C13-C1	39.50 (0.25)
C2-C3-C4-C5	-154.19 (0.19)	C15-C1-C13-C17	177.92 (0.19)
C7-C3-C4-C9	61.38 (0.19)	C14-C1-C13-C17	-63.26 (0.23)
C2-C3-C4-C9	-47.18 (0.21)	C2-C1-C13-C17	56.63 (0.23)
C9-C4-C5-C6	-49.75 (0.23)	C15-C1-C13-C18	-61.98 (0.24)
C3-C4-C5-C6	49.21 (0.24)	C14-C1-C13-C18	56.84 (0.24)
C4-C5-C6-C7	-31.78 (0.25)	C2-C1-C13-C18	176.73 (0.18)
C4-C5-C6-C8	31.18 (0.25)	C15-C1-C13-C12	58.78 (0.23)
C5-C6-C7-C8	100.10 (0.23)	C14-C1-C13-C12	177.59 (0.18)
C8-C6-C7-C8	0.00	C2-C1-C13-C12	-62.51 (0.22)
C5-C6-C7-C3	4.47 (0.28)	C15-C1-C14-N1	-140.70 (7.31)
C8-C6-C7-C3	-95.63 (0.21)	C2-C1-C14-N1	-16.71 (7.41)
C2-C3-C7-C6	132.01 (0.20)	C13-C1-C14-N1	101.62 (7.33)
C4-C3-C7-C6	24.29 (0.24)	C14-C1-C15-N2	-133.10 (7.95)
C2-C3-C7-C8	68.96 (0.21)	C2-C1-C15-N2	104.33 (7.98)
C4-C3-C7-C8	-38.75 (0.21)	C13-C1-C15-N2	-13.79 (8.05)
C6-C7-C8-C6	0.00	C18-C13-C17-N3	129.12 (3.68)
C3-C7-C8-C6	104.47 (0.21)	C12-C13-C17-N3	8.94 (3.77)
C6-C7-C8-C9	-103.18 (0.22)	C1-C13-C17-N3	-110.68 (3.69)
C3-C7-C8-C9	1.29 (0.24)	C17-C13-C18-N4	179.14 (99.99)
C5-C6-C8-C7	-99.98 (0.23)	C12-C13-C18-N4	-60.95 (6.44)
C7-C6-C8-C7	0.00	C1-C13-C18-N4	60.00 (6.45)
C5-C6-C8-C9	-3.16 (0.27)	C8-C9-C10-C11	-136.65 (0.24)
C7-C6-C8-C9	96.83 (0.21)	C4-C9-C10-C11	121.96 (0.24)
C7-C8-C9-C10	-67.65 (0.24)	C8-C9-C10-C2	57.63 (0.23)
C6-C8-C9-C10	-130.26 (0.21)	C4-C9-C10-C2	-43.75 (0.21)
C7-C8-C9-C4	36.85 (0.22)	C1-C2-C10-C11	-25.31 (0.29)
C6-C8-C9-C4	-25.75 (0.23)	C3-C2-C10-C11	-153.59 (0.21)
C5-C4-C9-C10	161.68 (0.18)		
C3-C4-C9-C10	54.58 (0.20)		
C5-C4-C9-C8	46.91 (0.22)		
C3-C4-C9-C8	-60.19 (0.19)		

2.2 Kristallographische Daten von (*cis,cis*)-3a,4,5b, 6,7,8,8a,9,9a,9b-Decahydro-5-methyl-2-phenyl-6,7,9-metheno-1*H*-pentaleno[2,1-*e*]isoindol-1,3-dion (33a)

Crystal data

audit creation method	SHELXL
chemical formula sum	C ₂₂ H ₂₁ NO ₂
chemical formula weight	331.40
symmetry cell setting	tetragonal
symmetry space group name H-M	I41/a
cell length a	26.197(4)
cell length b	26.197(3)
cell length c	10.1352(9)
cell angle alpha	90.00
cell angle beta	90.00
cell angle gamma	90.00
cell volume	6955.3(15)
cell formula units Z	16
cell measurement temperature	293(2)
cell measurement reflns used	25
cell measurement theta min	9
cell measurement theta max	16
exptl crystal description	plate
exptl crystal colour	transparent
exptl crystal size max	0.53
exptl crystal size mid	0.43

```

exptl crystal size min      0.23
exptl crystal density meas  ?
exptl crystal density diffrn 1.266
exptl crystal density method ?
exptl crystal F 000        2816
exptl absorpt coefficient mu 0.081
exptl absorpt correction type semi-empirical
exptl absorpt correction T min 0.9593
exptl absorpt correction T max 0.9992

```

Exptl special details

```

diffrn ambient temperature 293(2)
diffrn radiation wavelength 0.71073
diffrn radiation type      MoK\alpha
diffrn radiation source     'fine-focus sealed tube'
diffrn radiation monochromator graphite
diffrn measurement device   Nonius MACH3
diffrn measurement method   \omega-2\theta-scan
diffrn standards number     3
diffrn standards interval count ?
diffrn standards interval time 7200
diffrn standards decay %    -0.2
diffrn reflns number        2916
diffrn reflns av R equivalents 0.0276
diffrn reflns av sigmaI/netI 0.0264
diffrn reflns limit h min   -29
diffrn reflns limit h max    0
diffrn reflns limit k min    0
diffrn reflns limit k max    29
diffrn reflns limit l min   -11
diffrn reflns limit l max    0
diffrn reflns theta min     2.15
diffrn reflns theta max     23.96
reflns number total          2723
reflns number observed       1980
reflns observed criterion    >2sigma(I)

computing data collection    CAD4 (Nonius, 1977)
computing cell refinement    CAD4 (Nonius, 1977)
computing data reduction     process MOLEN (Fair, 1990)
computing structure solution 'SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)'
computing structure refinement 'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'
computing molecular graphics ZORTEP (Zsolnai, Huttner, 1994)
computing publication material 'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

```

Refine special details

```

Refine ls structure factor coef Fsqd
Refine ls matrix type          full
Refine ls weighting scheme
'calc w=1/[\s^2*(Fo^2)+(0.0000P)^2+25.0760P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
atom sites solution primary    direct
atom sites solution secondary   difmap
atom sites solution hydrogens   geom
refine ls hydrogen treatment    riding
refine ls extinction method     SHELXL
refine ls extinction coef        0.00085(7)
refine ls extinction expression
'Fc*^=kFc[1+0.001xFc^2\l^3/sin(2\q)]^-1/4^'
refine ls number reflns         2723
refine ls number parameters     228
refine ls number restraints     0
refine ls R factor all          0.0876
refine ls R factor obs          0.0612
refine ls wR factor all         0.1358
refine ls wR factor obs         0.1253
refine ls goodness of fit all   1.073
refine ls goodness of fit obs   1.180
refine ls restrained S all      1.073
refine ls restrained S obs      1.180
refine ls shift/esd max         -0.006
refine ls shift/esd mean        0.001

```

Atomic coordinates and displacement parameters

D. Anhang

ATOM U13	x U12	y Ueq	z	sof	U11	U22	U33	U23
O1 -0.00993 0.00149	0.58901 0.00247 0.00010 0.00131	0.21283 0.06447 0.00009 0.00076	0.40245 0.00027	1.00000 0.00000	0.07754 0.00187	0.04695 0.00155	0.06891 0.00184	-0.01058 0.00139
O2 -0.02222 0.00180	0.56291 0.00173 0.00012 0.00166	0.08399 0.08132 0.00011 0.00095	0.11141 0.00029	1.00000 0.00000	0.11805 0.00260	0.06385 0.00181	0.06205 0.00192	-0.01615 0.00156
N1 -0.00449 0.00142	0.58312 0.00205 0.00010 0.00133	0.15475 0.04799 0.00010 0.00073	0.23311 0.00028	1.00000 0.00000	0.04971 0.00171	0.04629 0.00168	0.04796 0.00180	-0.00494 0.00142
C1 -0.00363 0.00172	0.58313 0.00358 0.00013 0.00159	0.16953 0.04958 0.00014 0.00089	0.36530 0.00037	1.00000 0.00000	0.03986 0.00190	0.05174 0.00220	0.05713 0.00235	-0.00331 0.00190
C2 0.00354 0.00175	0.57563 -0.00318 0.00013 0.00168	0.12236 0.05199 0.00013 0.00091	0.44842 0.00036	1.00000 0.00000	0.04710 0.00206	0.05735 0.00223	0.05154 0.00221	-0.00313 0.00183
H2	0.54824 0.00013	0.12842 0.00013	0.51238 0.00036	1.00000 0.00000	0.06239 0.00000			
C3 -0.00254 0.00180	0.62478 -0.00420 0.00013 0.00173	0.10643 0.05223 0.00013 0.00091	0.52248 0.00036	1.00000 0.00000	0.05853 0.00224	0.05348 0.00214	0.04467 0.00205	0.00297 0.00174
H3	0.61496 0.00013	0.08376 0.00013	0.59508 0.00036	1.00000 0.00000	0.06267 0.00000			
C4 -0.00939 0.00194	0.65924 0.00228 0.00014 0.00190	0.14840 0.05820 0.00015 0.00100	0.57887 0.00036	1.00000 0.00000	0.06473 0.00245	0.06309 0.00239	0.04679 0.00223	-0.00794 0.00190
H4	0.64144 0.00014	0.17865 0.00015	0.61238 0.00036	1.00000 0.00000	0.06984 0.00000			
C5 -0.01182 0.00198	0.69889 -0.00388 0.00014 0.00173	0.15863 0.05728 0.00014 0.00100	0.47038 0.00040	1.00000 0.00000	0.05474 0.00223	0.05319 0.00219	0.06392 0.00258	-0.00246 0.00196
H5	0.68654 0.00014	0.17690 0.00014	0.39229 0.00040	1.00000 0.00000	0.06874 0.00000			
C6 -0.01692 0.00272	0.74427 -0.01131 0.00016 0.00224	0.18242 0.08217 0.00017 0.00142	0.54153 0.00051	1.00000 0.00000	0.06556 0.00277	0.07193 0.00288	0.10902 0.00394	-0.02202 0.00289
H6A	0.77448 0.00016	0.18407 0.00017	0.48636 0.00051	1.00000 0.00000	0.09860 0.00000			
H6B	0.73654 0.00016	0.21597 0.00017	0.57675 0.00051	1.00000 0.00000	0.09860 0.00000			
C7 -0.05032 0.00312	0.74857 -0.00079 0.00019 0.00280	0.14259 0.09335 0.00019 0.00164	0.64750 0.00054	1.00000 0.00000	0.08795 0.00353	0.09289 0.00359	0.09921 0.00395	-0.01230 0.00311
H7	0.77472 0.00019	0.14446 0.00019	0.71649 0.00054	1.00000 0.00000	0.11202 0.00000			
C8 -0.02606 0.00246	0.69598 -0.00621 0.00018 0.00269	0.12329 0.07869 0.00018 0.00132	0.67508 0.00044	1.00000 0.00000	0.08770 0.00333	0.09360 0.00339	0.05476 0.00263	-0.00199 0.00247
H8	0.68536 0.00018	0.11186 0.00018	0.76295 0.00044	1.00000 0.00000	0.09443 0.00000			

D. Anhang

C9	0.73173	0.09260	0.58960	1.00000	0.07758	0.07173	0.08716	-0.00077
-0.03489	0.00848	0.07882						
	0.00017	0.00017	0.00047	0.00000	0.00301	0.00285	0.00338	0.00257
0.00271	0.00235	0.00137						
H9	0.74607	0.05984	0.61798	1.00000	0.09459			
	0.00017	0.00017	0.00047	0.00000	0.00000			
C10	0.71275	0.10170	0.45000	1.00000	0.04837	0.05766	0.06861	-0.00258
-0.00996	0.00183	0.05821						
	0.00014	0.00014	0.00040	0.00000	0.00215	0.00232	0.00265	0.00203
0.00196	0.00172	0.00102						
H10	0.73740	0.09465	0.37959	1.00000	0.06985			
	0.00014	0.00014	0.00040	0.00000	0.00000			
C11	0.66114	0.07756	0.43358	1.00000	0.05317	0.04486	0.05024	0.00308
-0.01066	0.00190	0.04942						
	0.00013	0.00013	0.00036	0.00000	0.00212	0.00196	0.00215	0.00174
0.00177	0.00160	0.00089						
C12	0.64430	0.04060	0.35613	1.00000	0.05709	0.04526	0.05778	0.00474
-0.00732	0.00503	0.05338						
	0.00014	0.00013	0.00038	0.00000	0.00222	0.00203	0.00234	0.00184
0.00190	0.00171	0.00094						
C13	0.58764	0.03048	0.35968	1.00000	0.06671	0.04908	0.06830	-0.00011
-0.00732	-0.00940	0.06136						
	0.00014	0.00014	0.00042	0.00000	0.00250	0.00216	0.00265	0.00197
0.00214	0.00186	0.00105						
H13A	0.57874	0.01329	0.44126	1.00000	0.07364			
	0.00014	0.00014	0.00042	0.00000	0.00000			
H13B	0.57814	0.00851	0.28667	1.00000	0.07364			
	0.00014	0.00014	0.00042	0.00000	0.00000			
C14	0.55866	0.08131	0.34992	1.00000	0.04240	0.05416	0.06652	-0.00303
-0.00247	-0.00550	0.05436						
	0.00013	0.00013	0.00038	0.00000	0.00197	0.00221	0.00258	0.00194
0.00185	0.00164	0.00096						
H14	0.52205	0.07492	0.36105	1.00000	0.06523			
	0.00013	0.00013	0.00038	0.00000	0.00000			
C15	0.56779	0.10433	0.21642	1.00000	0.05311	0.05089	0.06019	-0.00731
-0.01306	0.00358	0.05473						
	0.00014	0.00014	0.00040	0.00000	0.00223	0.00222	0.00251	0.00201
0.00194	0.00175	0.00095						
C16	0.59459	0.18840	0.12626	1.00000	0.04959	0.05493	0.05120	0.00078
-0.01104	0.00120	0.05191						
	0.00013	0.00014	0.00037	0.00000	0.00210	0.00217	0.00219	0.00186
0.00183	0.00177	0.00091						
C17	0.56515	0.23029	0.10434	1.00000	0.07671	0.07956	0.06844	0.00560
-0.01716	0.01999	0.07491						
	0.00017	0.00016	0.00045	0.00000	0.00296	0.00298	0.00295	0.00251
0.00240	0.00240	0.00127						
H17	0.53716	0.23699	0.15807	1.00000	0.08989			
	0.00017	0.00016	0.00045	0.00000	0.00000			
C18	0.57712	0.26279	0.00172	1.00000	0.13095	0.08181	0.07709	0.01871
-0.04152	0.01145	0.09662						
	0.00024	0.00019	0.00054	0.00000	0.00493	0.00353	0.00364	0.00298
0.00353	0.00331	0.00172						
H18	0.55681	0.29126	-0.01401	1.00000	0.11594			
	0.00024	0.00019	0.00054	0.00000	0.00000			
C19	0.61789	0.25376	-0.07599	1.00000	0.12281	0.10271	0.06374	0.02169
-0.02830	-0.04411	0.09642						
	0.00024	0.00023	0.00052	0.00000	0.00480	0.00429	0.00333	0.00313
0.00342	0.00367	0.00179						
H19	0.62595	0.27616	-0.14406	1.00000	0.11570			
	0.00024	0.00023	0.00052	0.00000	0.00000			
C20	0.64706	0.21191	-0.05446	1.00000	0.09359	0.13614	0.08283	0.02377
0.01405	-0.01133	0.10419						
	0.00021	0.00024	0.00054	0.00000	0.00394	0.00509	0.00386	0.00379
0.00315	0.00368	0.00179						

D. Anhang

H20	0.67495	0.20540	-0.10867	1.00000	0.12503			
	0.00021	0.00024	0.00054	0.00000	0.00000			
C21	0.63572	0.17896	0.04707	1.00000	0.07053	0.09933	0.08531	0.02210
0.01523	0.01637	0.08506						
	0.00017	0.00019	0.00048	0.00000	0.00296	0.00362	0.00352	0.00297
0.00270	0.00259	0.00145						
H21	0.65597	0.15036	0.06175	1.00000	0.10207			
	0.00017	0.00019	0.00048	0.00000	0.00000			
C22	0.67620	0.01003	0.26092	1.00000	0.07953	0.06041	0.08315	-0.01326
-0.00731	0.00799	0.07436						
	0.00016	0.00015	0.00045	0.00000	0.00293	0.00253	0.00321	0.00236
0.00254	0.00216	0.00126						
H22A	0.66419	0.01568	0.17262	1.00000	0.08924			
	0.00062	0.00075	0.00050	0.00000	0.00000			
H22B	0.67350	-0.02560	0.28201	1.00000	0.08924			
	0.00077	0.00017	0.00158	0.00000	0.00000			
H22C	0.71121	0.02052	0.26747	1.00000	0.08924			
	0.00022	0.00068	0.00181	0.00000	0.00000			

Bond lengths and angles

O1 -	Distance	Angles		
C1	1.205 (0.004)			
	O1 -			
O2 -	Distance	Angles		
C15	1.197 (0.004)			
	O2 -			
N1 -	Distance	Angles		
C15	1.391 (0.004)			
C1	1.395 (0.004)	112.36 (0.31)		
C16	1.428 (0.004)	123.69 (0.30)	123.85 (0.29)	
	N1 -	C15	C1	
C1 -	Distance	Angles		
O1	1.205 (0.004)			
N1	1.395 (0.004)	124.16 (0.35)		
C2	1.508 (0.005)	127.83 (0.36)	108.01 (0.30)	
	C1 -	O1	N1	
C2 -	Distance	Angles		
C1	1.508 (0.005)			
C14	1.533 (0.005)	104.40 (0.30)		
C3	1.548 (0.005)	112.54 (0.28)	111.59 (0.29)	
	C2 -	C1	C14	
C3 -	Distance	Angles		
C11	1.514 (0.005)			
C4	1.533 (0.005)	102.11 (0.29)		
C2	1.548 (0.005)	111.69 (0.29)	118.51 (0.30)	
	C3 -	C11	C4	
C4 -	Distance	Angles		
C8	1.520 (0.005)			
C3	1.533 (0.005)	107.56 (0.32)		
C5	1.536 (0.005)	96.11 (0.32)	104.85 (0.29)	
	C4 -	C8	C3	
C5 -	Distance	Angles		
C6	1.524 (0.005)			
C4	1.536 (0.005)	105.08 (0.34)		
C10	1.549 (0.005)	105.91 (0.31)	94.94 (0.30)	
	C5 -	C6	C4	
C6 -	Distance	Angles		
C7	1.502 (0.006)			
C5	1.524 (0.005)	96.48 (0.33)		
	C6 -	C7		
C7 -	Distance	Angles		
C8	1.494 (0.006)			
C9	1.501 (0.006)	60.46 (0.30)		
C6	1.502 (0.006)	107.44 (0.37)	107.72 (0.39)	
	C7 -	C8	C9	

C8 -	Distance	Angles		
C7	1.494 (0.006)			
C9	1.508 (0.006)	60.02 (0.31)		
C4	1.520 (0.005)	108.52 (0.39)	104.80 (0.34)	
	C8 -	C7	C9	
C9 -	Distance	Angles		
C7	1.501 (0.006)			
C8	1.508 (0.006)	59.52 (0.31)		
C10	1.519 (0.006)	108.88 (0.38)	104.38 (0.33)	
	C9 -	C7	C8	
C10 -	Distance	Angles		
C11	1.502 (0.005)			
C9	1.519 (0.006)	109.39 (0.34)		
C5	1.549 (0.005)	102.08 (0.28)	95.95 (0.32)	
	C10 -	C11	C9	
C11 -	Distance	Angles		
C12	1.322 (0.005)			
C10	1.502 (0.005)	132.42 (0.36)		
C3	1.514 (0.005)	120.62 (0.33)	106.86 (0.30)	
	C11 -	C12	C10	
C12 -	Distance	Angles		
C11	1.322 (0.005)			
C22	1.507 (0.005)	125.75 (0.35)		
C13	1.508 (0.005)	116.29 (0.34)	117.88 (0.33)	
	C12 -	C11	C22	
C13 -	Distance	Angles		
C12	1.508 (0.005)			
C14	1.536 (0.005)	109.42 (0.29)		
	C13 -	C12		
C14 -	Distance	Angles		
C15	1.501 (0.005)			
C13	1.536 (0.005)	109.13 (0.32)		
C2	1.533 (0.005)	105.00 (0.29)	115.01 (0.31)	
	C14 -	C15	C13	
C15 -	Distance	Angles		
O2	1.197 (0.004)			
N1	1.391 (0.004)	124.17 (0.37)		
C14	1.501 (0.005)	127.28 (0.34)	108.55 (0.31)	
	C15 -	O2	N1	
C16 -	Distance	Angles		
C17	1.360 (0.005)			
C21	1.366 (0.005)	119.84 (0.41)		
N1	1.428 (0.004)	120.18 (0.36)	119.97 (0.35)	
	C16 -	C17	C21	
C17 -	Distance	Angles		
C16	1.360 (0.005)			
C18	1.380 (0.006)	119.47 (0.47)		
	C17 -	C16		
C18 -	Distance	Angles		
C19	1.348 (0.007)			
C17	1.380 (0.006)	120.81 (0.50)		
	C18 -	C19		
C19 -	Distance	Angles		
C18	1.348 (0.007)			
C20	1.354 (0.007)	119.67 (0.51)		
	C19 -	C18		
C20 -	Distance	Angles		
C19	1.354 (0.007)			
C21	1.376 (0.006)	120.45 (0.54)		
	C20 -	C19		
C21 -	Distance	Angles		
C16	1.366 (0.005)			
C20	1.376 (0.006)	119.75 (0.47)		
	C21 -	C16		
C22 -	Distance	Angles		
C12	1.507 (0.005)			

C22 -

Selected torsion angles

C15-N1-C1-O1	-170.68 (0.33)	C5-C10-C11-C12	141.50 (0.41)
C16-N1-C1-O1	5.79 (0.54)	C9-C10-C11-C12	-117.68 (0.46)
C15-N1-C1-C2	10.32 (0.39)	C4-C5-C10-C9	-60.90 (0.32)
C16-N1-C1-C2	-173.20 (0.29)	C6-C5-C10-C9	46.32 (0.40)
O1-C1-C2-C14	167.95 (0.35)	C4-C5-C10-C11	50.42 (0.33)
N1-C1-C2-C14	-13.11 (0.36)	C6-C5-C10-C11	157.64 (0.34)
O1-C1-C2-C3	-70.86 (0.47)	C9-C10-C11-C3	66.05 (0.38)
N1-C1-C2-C3	108.08 (0.33)	C5-C10-C11-C3	-34.77 (0.38)
C1-C2-C3-C11	-80.15 (0.37)	C4-C3-C11-C12	-173.56 (0.33)
C14-C2-C3-C11	36.84 (0.40)	C2-C3-C11-C12	-45.92 (0.45)
C1-C2-C3-C4	38.07 (0.45)	C4-C3-C11-C10	3.24 (0.37)
C14-C2-C3-C4	155.06 (0.31)	C2-C3-C11-C10	130.88 (0.31)
C11-C3-C4-C8	-71.48 (0.37)	C10-C11-C12-C22	2.47 (0.67)
C2-C3-C4-C8	165.39 (0.34)	C3-C11-C12-C22	178.32 (0.34)
C11-C3-C4-C5	30.03 (0.36)	C10-C11-C12-C13	-174.25 (0.36)
C2-C3-C4-C5	-93.11 (0.37)	C3-C11-C12-C13	1.60 (0.51)
C8-C4-C5-C6	-47.52 (0.37)	C11-C12-C13-C14	46.79 (0.47)
C3-C4-C5-C6	-157.54 (0.31)	C22-C12-C13-C14	-130.20 (0.36)
C8-C4-C5-C10	60.43 (0.32)	C12-C13-C14-C15	66.31 (0.39)
C3-C4-C5-C10	-49.59 (0.33)	C12-C13-C14-C2	-51.35 (0.45)
C4-C5-C6-C7	50.39 (0.40)	C1-C2-C14-C15	11.10 (0.36)
C10-C5-C6-C7	-49.37 (0.43)	C3-C2-C14-C15	-110.72 (0.33)
C5-C6-C7-C8	-32.08 (0.46)	C1-C2-C14-C13	131.06 (0.32)
C5-C6-C7-C9	31.68 (0.47)	C3-C2-C14-C13	9.24 (0.44)
C9-C7-C8-C9	0.00	C1-N1-C15-O2	176.88 (0.37)
C6-C7-C8-C9	100.88 (0.42)	C16-N1-C15-O2	0.40 (0.58)
C9-C7-C8-C4	-96.76 (0.38)	C1-N1-C15-C14	-2.85 (0.40)
C6-C7-C8-C4	4.12 (0.52)	C16-N1-C15-C14	-179.34 (0.30)
C3-C4-C8-C7	133.31 (0.38)	C13-C14-C15-O2	50.89 (0.51)
C5-C4-C8-C7	25.59 (0.42)	C2-C14-C15-O2	174.69 (0.39)
C3-C4-C8-C9	70.48 (0.42)	C13-C14-C15-N1	-129.39 (0.30)
C5-C4-C8-C9	-37.23 (0.39)	C2-C14-C15-N1	-5.59 (0.38)
C8-C7-C9-C8	0.00	C15-N1-C16-C17	115.00 (0.41)
C6-C7-C9-C8	-100.40 (0.42)	C1-N1-C16-C17	-61.09 (0.49)
C8-C7-C9-C10	95.93 (0.39)	C15-N1-C16-C21	-66.04 (0.50)
C6-C7-C9-C10	-4.47 (0.54)	C1-N1-C16-C21	117.87 (0.42)
C7-C8-C9-C7	0.00	C21-C16-C17-C18	0.20 (0.65)
C4-C8-C9-C7	103.11 (0.41)	N1-C16-C17-C18	179.17 (0.37)
C7-C8-C9-C10	-103.69 (0.40)	C16-C17-C18-C19	-0.68 (0.74)
C4-C8-C9-C10	-0.58 (0.45)	C17-C18-C19-C20	0.98 (0.82)
C7-C9-C10-C11	-129.51 (0.39)	C18-C19-C20-C21	-0.80 (0.85)
C8-C9-C10-C11	-67.26 (0.42)	C17-C16-C21-C20	-0.04 (0.70)
C7-C9-C10-C5	-24.45 (0.43)	N1-C16-C21-C20	-179.00 (0.41)
C8-C9-C10-C5	37.79 (0.39)	C19-C20-C21-C16	0.33 (0.81)

2.3 Kristallographische Daten von (*trans*,*cis*,*trans*)-3a,3b,4,5,6,7,7c,8,9,10,10a,11,11a,11b-Tetradecahydro-8,9,11-metheno-2-phenyl-1*H*-benzo[*e*]-pentaleno[1,2-*g*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (37a)

Crystal data

audit creation method	SHELXL
chemical formula sum	C ₂₅ H ₂₅ NO ₂
chemical formula weight	371.46
symmetry cell setting	monoclinic
symmetry space group name H M	P21/n
cell length a	10.032(2)
cell length b	9.865(2)
cell length c	18.940(3)
cell angle alpha	90.00
cell angle beta	92.19(2)
cell angle gamma	90.00
cell volume	1872.9(6)
cell formula units Z	4

cell measurement temperature	293(2)
cell measurement reflns used	25
cell measurement theta min	9
cell measurement theta max	14
exptl crystal description	plate
exptl crystal colour	colourless
exptl crystal size max	0.53
exptl crystal size mid	0.47
exptl crystal size min	0.10
exptl crystal density meas	?
exptl crystal density diffrn	1.317
exptl crystal density method	?
exptl crystal F 000	792
exptl absorpt coefficient mu	0.083
exptl absorpt correction type	'semi-empirical by psi-scans'
exptl absorpt correction T min	0.9617
exptl absorpt correction T max	0.9990

Exptl special details

diffrn ambient temperature	293(2)
diffrn radiation wavelength	0.71073
diffrn radiation type	MoK\alpha
diffrn radiation source	'fine-focus sealed tube'
diffrn radiation monochromator	graphite
diffrn measurement device	Nonius MACH3
diffrn measurement method	\o-scan
diffrn standards number	3
diffrn standards interval count	?
diffrn standards interval time	7200
diffrn standards decay %	0.9
diffrn reflns number	2528
diffrn reflns av R equivalents	0.0192
diffrn reflns av sigmaI/netI	0.0259
diffrn reflns limit h min	-11
diffrn reflns limit h max	11
diffrn reflns limit k min	0
diffrn reflns limit k max	11
diffrn reflns limit l min	0
diffrn reflns limit l max	21
diffrn reflns theta min	2.15
diffrn reflns theta max	22.50
reflns number total	2443
reflns number observed	1915
reflns observed criterion	>2sigma(I)

computing data collection	CAD4 (Nonius, 1977)
computing cell refinement	CAD4 (Nonius, 1977)
computing data reduction	process MOLEN (Fair, 1990)
computing structure solution	'SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)'
computing structure refinement	'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'
computing molecular graphics	ZORTEP (Zsolnai, Huttner, 1994)
computing publication material	'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

Refine special details

refine ls structure factor coef	Fsqd
refine ls matrix type	full
refine ls weighting scheme	'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0264P)^2+3.5159P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
atom sites solution primary	direct
atom sites solution secondary	difmap
atom sites solution hydrogens	geom
refine ls hydrogen treatment	riding
refine ls extinction method	none
refine ls extinction coef	?
refine ls number reflns	2443
refine ls number parameters	253
refine ls number restraints	0
refine ls R factor all	0.0734
refine ls R factor obs	0.0538
refine ls wR factor all	0.1427
refine ls wR factor obs	0.1317
refine ls goodness of fit all	1.179
refine ls goodness of fit obs	1.249
refine ls restrained S all	1.179
refine ls restrained S obs	1.249
refine ls shift/esd max	0.000
refine ls shift/esd mean	0.000

Atomic coordinates and displacement parameters

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23
U13	U12	Ueq						
N1	0.74623	0.35352	0.13248	1.00000	0.03828	0.04951	0.02181	0.00055
-0.00060	-0.00280	0.03658						
	0.00029	0.00032	0.00014	0.00000	0.00180	0.00200	0.00162	0.00145
0.00131	0.00158	0.00077						
O1	0.92720	0.46073	0.18709	1.00000	0.04460	0.10037	0.03600	-0.00455
0.00218	-0.02114	0.06031						
	0.00029	0.00035	0.00014	0.00000	0.00173	0.00258	0.00161	0.00163
0.00129	0.00185	0.00090						
O2	0.54305	0.24805	0.11382	1.00000	0.05250	0.06822	0.03250	-0.01017
-0.00462	-0.01629	0.05123						
	0.00027	0.00030	0.00013	0.00000	0.00172	0.00202	0.00152	0.00144
0.00133	0.00158	0.00078						
C1	0.83054	0.39075	0.19065	1.00000	0.03375	0.05603	0.03136	-0.00408
-0.00017	0.00131	0.04042						
	0.00038	0.00043	0.00019	0.00000	0.00222	0.00267	0.00221	0.00191
0.00173	0.00209	0.00098						
C2	0.77576	0.32070	0.25489	1.00000	0.04204	0.03968	0.02518	0.00036
-0.00254	0.00767	0.03573						
	0.00035	0.00040	0.00018	0.00000	0.00226	0.00220	0.00191	0.00168
0.00162	0.00183	0.00090						
H2	0.81496	0.22970	0.25631	1.00000	0.04288			
	0.00035	0.00040	0.00018	0.00000	0.00000			
C3	0.81152	0.38655	0.32721	1.00000	0.03957	0.03991	0.02318	-0.00085
-0.00416	-0.00176	0.03436						
	0.00035	0.00039	0.00017	0.00000	0.00211	0.00225	0.00191	0.00165
0.00155	0.00178	0.00089						
H3	0.87457	0.46049	0.31953	1.00000	0.04123			
	0.00035	0.00039	0.00017	0.00000	0.00000			
C4	0.88227	0.27959	0.37421	1.00000	0.04075	0.05085	0.03257	0.00041
-0.00633	0.00905	0.04158						
	0.00038	0.00041	0.00018	0.00000	0.00223	0.00253	0.00221	0.00188
0.00171	0.00196	0.00099						
H4A	0.82569	0.20010	0.37657	1.00000	0.04990			
	0.00038	0.00041	0.00018	0.00000	0.00000			
H4B	0.96422	0.25259	0.35255	1.00000	0.04990			
	0.00038	0.00041	0.00018	0.00000	0.00000			
C5	0.91512	0.32884	0.44856	1.00000	0.05690	0.06028	0.02897	-0.00145
-0.01059	0.01025	0.04903						
	0.00041	0.00046	0.00019	0.00000	0.00261	0.00280	0.00218	0.00200
0.00188	0.00226	0.00110						
H5A	0.95960	0.25726	0.47551	1.00000	0.05884			
	0.00041	0.00046	0.00019	0.00000	0.00000			
H5B	0.97525	0.40569	0.44696	1.00000	0.05884			
	0.00041	0.00046	0.00019	0.00000	0.00000			
C6	0.78926	0.36997	0.48428	1.00000	0.05595	0.06146	0.02322	-0.00422
-0.00572	-0.00180	0.04706						
	0.00040	0.00045	0.00019	0.00000	0.00259	0.00280	0.00204	0.00193
0.00179	0.00223	0.00107						
H6A	0.81130	0.40247	0.53163	1.00000	0.05647			
	0.00040	0.00045	0.00019	0.00000	0.00000			
H6B	0.73075	0.29221	0.48793	1.00000	0.05647			
	0.00040	0.00045	0.00019	0.00000	0.00000			
C7	0.71869	0.48128	0.44156	1.00000	0.05043	0.05552	0.03115	-0.01048
-0.00474	0.00528	0.04586						
	0.00041	0.00043	0.00019	0.00000	0.00245	0.00269	0.00213	0.00196
0.00180	0.00213	0.00105						
H7A	0.63416	0.50110	0.46253	1.00000	0.05503			
	0.00041	0.00043	0.00019	0.00000	0.00000			

D. Anhang

H7B	0.77253 0.00041	0.56293 0.00043	0.44430 0.00019	1.00000 0.00000	0.05503 0.00000			
C8	0.69304	0.44440	0.36434	1.00000	0.04616	0.03615	0.02446	-0.00153
-0.00057	0.00256 0.00037	0.03564 0.00037	0.00018	0.00000	0.00231	0.00219	0.00193	0.00169
0.00169	0.00185	0.00091						
C9	0.57501	0.46110	0.33101	1.00000	0.04165	0.03656	0.02532	-0.00292
-0.00202	0.00354 0.00036	0.03460 0.00037	0.00018	0.00000	0.00222	0.00222	0.00195	0.00164
0.00166	0.00181	0.00090						
C10	0.43866	0.48746	0.35883	1.00000	0.04485	0.04914	0.02754	-0.00558
0.00116	0.00776 0.00037	0.04052 0.00040	0.00019	0.00000	0.00230	0.00248	0.00202	0.00182
0.00169	0.00195	0.00097						
H10	0.43364 0.00037	0.48247 0.00040	0.41034 0.00019	1.00000 0.00000	0.04862 0.00000			
C11	0.35247	0.38050	0.31716	1.00000	0.04107	0.03551	0.03743	0.00359
0.00422	0.00084 0.00036	0.03793 0.00039	0.00019	0.00000	0.00222	0.00221	0.00218	0.00177
0.00170	0.00184	0.00093						
H11	0.36834 0.00036	0.28525 0.00039	0.32955 0.00019	1.00000 0.00000	0.04552 0.00000			
C12	0.20969	0.43099	0.32143	1.00000	0.04456	0.05917	0.05120	-0.00281
0.00542	-0.00458 0.00040	0.05155 0.00045	0.00023	0.00000	0.00242	0.00290	0.00261	0.00226
0.00195	0.00220	0.00112						
H12A	0.14899 0.00040	0.38404 0.00045	0.28869 0.00023	1.00000 0.00000	0.06186 0.00000			
H12B	0.17729 0.00040	0.42507 0.00045	0.36893 0.00023	1.00000 0.00000	0.06186 0.00000			
C13	0.23420	0.57448	0.29944	1.00000	0.03902	0.04448	0.06179	-0.00440
-0.00570	0.00754 0.00039	0.04862 0.00043	0.00022	0.00000	0.00229	0.00255	0.00277	0.00221
0.00198	0.00200	0.00107						
H13	0.16219 0.00039	0.64150 0.00043	0.29543 0.00022	1.00000 0.00000	0.05835 0.00000			
C14	0.37377	0.61211	0.32512	1.00000	0.04619	0.03680	0.05366	-0.00998
-0.00403	0.00729 0.00038	0.04570 0.00041	0.00021	0.00000	0.00239	0.00233	0.00259	0.00198
0.00194	0.00198	0.00104						
H14	0.39874 0.00038	0.70465 0.00041	0.33902 0.00021	1.00000 0.00000	0.05484 0.00000			
C15	0.34621	0.57104	0.24854	1.00000	0.04098	0.03823	0.04537	0.00728
-0.00529	0.00126 0.00036	0.04171 0.00040	0.00020	0.00000	0.00223	0.00227	0.00235	0.00193
0.00180	0.00188	0.00097						
H15	0.35195 0.00036	0.63533 0.00040	0.20933 0.00020	1.00000 0.00000	0.05005 0.00000			
C16	0.39910	0.42669	0.24451	1.00000	0.04075	0.03256	0.02825	0.00061
-0.00347	-0.00152 0.00035	0.03398 0.00037	0.00018	0.00000	0.00211	0.00207	0.00195	0.00168
0.00158	0.00175	0.00087						
H16	0.36353 0.00035	0.37357 0.00037	0.20433 0.00018	1.00000 0.00000	0.04077 0.00000			
C17	0.55159	0.43007	0.25259	1.00000	0.03666	0.02914	0.02629	0.00190
-0.00326	0.00184 0.00033	0.03081 0.00036	0.00017	0.00000	0.00202	0.00197	0.00188	0.00161
0.00154	0.00166	0.00083						
H17	0.58480 0.00033	0.50619 0.00036	0.22503 0.00017	1.00000 0.00000	0.03697 0.00000			

D. Anhang

C18	0.62771	0.30222	0.23323	1.00000	0.04193	0.03271	0.02426	0.00306
0.00035	-0.00259	0.03299						
	0.00035	0.00037	0.00017	0.00000	0.00215	0.00213	0.00194	0.00159
0.00156	0.00172	0.00087						
H18	0.58984	0.22079	0.25430	1.00000	0.03959			
	0.00035	0.00037	0.00017	0.00000	0.00000			
C19	0.62955	0.29257	0.15348	1.00000	0.04169	0.03813	0.02759	-0.00101
0.00030	0.00307	0.03583						
	0.00037	0.00038	0.00019	0.00000	0.00229	0.00224	0.00208	0.00174
0.00182	0.00189	0.00092						
C20	0.77453	0.38497	0.06052	1.00000	0.04243	0.04114	0.02305	-0.00374
-0.00007	-0.00316	0.03557						
	0.00036	0.00038	0.00018	0.00000	0.00223	0.00226	0.00195	0.00172
0.00166	0.00190	0.00091						
C21	0.68657	0.46576	0.02169	1.00000	0.05149	0.05720	0.02898	-0.00264
0.00277	0.00785	0.04585						
	0.00041	0.00043	0.00019	0.00000	0.00251	0.00277	0.00218	0.00197
0.00183	0.00219	0.00106						
H21	0.60940	0.49788	0.04164	1.00000	0.05503			
	0.00041	0.00043	0.00019	0.00000	0.00000			
C22	0.71444	0.49841	-0.04721	1.00000	0.06408	0.06594	0.03520	0.00631
-0.00682	0.00306	0.05529						
	0.00045	0.00048	0.00021	0.00000	0.00300	0.00306	0.00247	0.00221
0.00215	0.00249	0.00120						
H22	0.65611	0.55341	-0.07364	1.00000	0.06635			
	0.00045	0.00048	0.00021	0.00000	0.00000			
C23	0.82770	0.45003	-0.07670	1.00000	0.06775	0.06716	0.02567	0.00166
0.00176	-0.01544	0.05353						
	0.00045	0.00047	0.00021	0.00000	0.00303	0.00308	0.00216	0.00214
0.00213	0.00258	0.00119						
H23	0.84585	0.47192	-0.12312	1.00000	0.06423			
	0.00045	0.00047	0.00021	0.00000	0.00000			
C24	0.91448	0.36917	-0.03772	1.00000	0.04984	0.07393	0.03511	-0.01250
0.00938	-0.00349	0.05276						
	0.00042	0.00048	0.00021	0.00000	0.00254	0.00318	0.00240	0.00230
0.00194	0.00243	0.00116						
H24	0.99146	0.33656	-0.05767	1.00000	0.06331			
	0.00042	0.00048	0.00021	0.00000	0.00000			
C25	0.88716	0.33653	0.03100	1.00000	0.04699	0.05585	0.03277	-0.00319
0.00093	0.00362	0.04522						
	0.00039	0.00043	0.00019	0.00000	0.00243	0.00272	0.00228	0.00199
0.00183	0.00212	0.00104						
H25	0.94554	0.28141	0.05732	1.00000	0.05427			
	0.00039	0.00043	0.00019	0.00000	0.00000			

Bond lengths and angles

N1 -	Distance	Angles
C19	1.388 (0.005)	
C1	1.412 (0.005)	112.08 (0.29)
C20	1.437 (0.004)	124.39 (0.29) 123.37 (0.31)
	N1 -	C19
		C1
O1 -	Distance	Angles
C1	1.194 (0.005)	
	O1 -	
O2 -	Distance	Angles
C19	1.208 (0.004)	
	O2 -	
C1 -	Distance	Angles
O1	1.194 (0.004)	
N1	1.412 (0.005)	124.74 (0.35)
C2	1.520 (0.005)	128.83 (0.33) 106.40 (0.32)
	C1 -	O1
		N1
C2 -	Distance	Angles
C1	1.520 (0.005)	
C18	1.537 (0.005)	102.44 (0.27)

C3	1.546 (0.005)	116.07 (0.32)	118.41 (0.29)
C2 -		C1	C18
C3 -	Distance	Angles	
C8	1.516 (0.005)		
C4	1.537 (0.005)	110.05 (0.29)	
C2	1.546 (0.005)	114.20 (0.29)	108.13 (0.30)
C3 -		C8	C4
C4 -	Distance	Angles	
C5	1.514 (0.005)		
C3	1.537 (0.005)	113.44 (0.33)	
C4 -		C5	
C5 -	Distance	Angles	
C6	1.511 (0.005)		
C4	1.514 (0.005)	110.29 (0.32)	
C5 -		C6	
C6 -	Distance	Angles	
C5	1.511 (0.005)		
C7	1.522 (0.005)	109.60 (0.33)	
C6 -		C5	
C7 -	Distance	Angles	
C8	1.519 (0.005)		
C6	1.522 (0.005)	113.40 (0.32)	
C7 -		C8	
C8 -	Distance	Angles	
C9	1.331 (0.005)		
C3	1.516 (0.005)	121.72 (0.31)	
C7	1.519 (0.005)	122.82 (0.34)	115.46 (0.31)
C8 -		C9	C3
C9 -	Distance	Angles	
C8	1.331 (0.005)		
C10	1.507 (0.005)	131.18 (0.33)	
C17	1.526 (0.005)	122.56 (0.32)	105.48 (0.29)
C9 -		C8	C10
C10 -	Distance	Angles	
C9	1.507 (0.005)		
C14	1.520 (0.005)	111.87 (0.32)	
C11	1.559 (0.005)	101.50 (0.29)	96.57 (0.28)
C10 -		C9	C14
C11 -	Distance	Angles	
C12	1.522 (0.005)		
C16	1.539 (0.005)	105.63 (0.30)	
C10	1.559 (0.005)	104.87 (0.31)	94.05 (0.29)
C11 -		C12	C16
C12 -	Distance	Angles	
C13	1.498 (0.006)		
C11	1.522 (0.005)	97.45 (0.32)	
C12 -		C13	
C13 -	Distance	Angles	
C12	1.498 (0.006)		
C15	1.509 (0.005)	106.89 (0.34)	
C14	1.511 (0.005)	107.61 (0.34)	60.49 (0.26)
C13 -		C12	C15
C14 -	Distance	Angles	
C13	1.511 (0.005)		
C10	1.520 (0.005)	108.25 (0.34)	
C15	1.521 (0.005)	59.68 (0.25)	104.14 (0.31)
C14 -		C13	C10
C15 -	Distance	Angles	
C13	1.509 (0.005)		
C14	1.521 (0.005)	59.83 (0.26)	
C16	1.523 (0.005)	108.82 (0.32)	104.24 (0.30)
C15 -		C13	C14
C16 -	Distance	Angles	
C15	1.523 (0.005)		
C17	1.532 (0.005)	108.86 (0.29)	
C11	1.539 (0.005)	96.53 (0.29)	104.69 (0.27)

	C16 -	C15	C17
C17 -	Distance	Angles	
C18	1.526 (0.005)		
C9	1.526 (0.005)	109.86 (0.27)	
C16	1.532 (0.005)	117.70 (0.30)	102.57 (0.28)
	C17 -	C18	C9
C18 -	Distance	Angles	
C19	1.514 (0.005)		
C17	1.526 (0.005)	108.47 (0.28)	
C2	1.537 (0.005)	103.02 (0.28)	108.97 (0.29)
	C18 -	C19	C17
C19 -	Distance	Angles	
O2	1.208 (0.004)		
N1	1.388 (0.005)	124.95 (0.33)	
C18	1.514 (0.005)	127.38 (0.35)	107.53 (0.30)
	C19 -	O2	N1
C20 -	Distance	Angles	
C25	1.366 (0.005)		
C21	1.380 (0.005)	120.39 (0.35)	
N1	1.437 (0.004)	120.62 (0.34)	119.00 (0.33)
	C20 -	C25	C21
C21 -	Distance	Angles	
C20	1.380 (0.005)		
C22	1.383 (0.005)	119.28 (0.38)	
	C21 -	C20	
C22 -	Distance	Angles	
C23	1.371 (0.006)		
C21	1.383 (0.005)	120.26 (0.41)	
	C22 -	C23	
C23 -	Distance	Angles	
C22	1.371 (0.006)		
C24	1.375 (0.006)	120.05 (0.38)	
	C23 -	C22	
C24 -	Distance	Angles	
C23	1.375 (0.006)		
C25	1.378 (0.005)	119.87 (0.40)	
	C24 -	C23	
C25 -	Distance	Angles	
C20	1.366 (0.005)		
C24	1.378 (0.005)	120.15 (0.39)	
	C25 -	C20	

Selected torsion angles

C19-N1-C1-O1	-169.23 (0.39)	C10-C14-C15-C16	-0.63 (0.38)
C20-N1-C1-O1	6.35 (0.62)	C13-C15-C16-C17	-131.78 (0.31)
C19-N1-C1-C2	12.73 (0.42)	C14-C15-C16-C17	-69.25 (0.35)
C20-N1-C1-C2	-171.69 (0.32)	C13-C15-C16-C11	-23.79 (0.36)
O1-C1-C2-C18	156.39 (0.42)	C14-C15-C16-C11	38.73 (0.34)
N1-C1-C2-C18	-25.68 (0.38)	C12-C11-C16-C15	45.55 (0.35)
O1-C1-C2-C3	25.83 (0.60)	C10-C11-C16-C15	-61.12 (0.29)
N1-C1-C2-C3	-156.24 (0.30)	C12-C11-C16-C17	157.04 (0.31)
C1-C2-C3-C8	114.05 (0.36)	C10-C11-C16-C17	50.37 (0.32)
C18-C2-C3-C8	-8.45 (0.48)	C8-C9-C17-C18	39.08 (0.48)
C1-C2-C3-C4	-123.08 (0.34)	C10-C9-C17-C18	-131.87 (0.31)
C18-C2-C3-C4	114.42 (0.36)	C8-C9-C17-C16	165.02 (0.36)
C8-C3-C4-C5	-51.02 (0.43)	C10-C9-C17-C16	-5.93 (0.36)
C2-C3-C4-C5	-176.38 (0.32)	C15-C16-C17-C18	-166.04 (0.30)
C3-C4-C5-C6	59.37 (0.47)	C11-C16-C17-C18	91.62 (0.35)
C4-C5-C6-C7	-58.67 (0.46)	C15-C16-C17-C9	73.28 (0.34)
C5-C6-C7-C8	53.46 (0.46)	C11-C16-C17-C9	-29.06 (0.35)
C4-C3-C8-C9	-134.75 (0.37)	C9-C17-C18-C19	-166.84 (0.30)
C2-C3-C8-C9	-12.93 (0.52)	C16-C17-C18-C19	76.35 (0.38)
C4-C3-C8-C7	45.16 (0.44)	C9-C17-C18-C2	-55.36 (0.36)
C2-C3-C8-C7	166.98 (0.32)	C16-C17-C18-C2	-172.17 (0.28)
C6-C7-C8-C9	131.74 (0.41)	C1-C2-C18-C19	28.40 (0.36)
C6-C7-C8-C3	-48.17 (0.47)	C3-C2-C18-C19	157.52 (0.32)
C3-C8-C9-C10	165.34 (0.37)	C1-C2-C18-C17	-86.65 (0.33)
C7-C8-C9-C10	-14.56 (0.66)	C3-C2-C18-C17	42.47 (0.42)
C3-C8-C9-C17	-3.03 (0.58)	C1-N1-C19-O2	-177.72 (0.37)
C7-C8-C9-C17	177.06 (0.34)	C20-N1-C19-O2	6.75 (0.61)
C8-C9-C10-C14	126.25 (0.44)	C1-N1-C19-C18	6.31 (0.42)
C17-C9-C10-C14	-63.90 (0.38)	C20-N1-C19-C18	-169.22 (0.32)

C8-C9-C10-C11	-131.77 (0.43)	C17-C18-C19-O2	-82.63 (0.47)
C17-C9-C10-C11	38.08 (0.36)	C2-C18-C19-O2	161.96 (0.39)
C9-C10-C11-C12	-160.48 (0.30)	C17-C18-C19-N1	93.21 (0.34)
C14-C10-C11-C12	-46.52 (0.35)	C2-C18-C19-N1	-22.21 (0.38)
C9-C10-C11-C16	-53.13 (0.32)	C19-N1-C20-C25	-124.09 (0.41)
C14-C10-C11-C16	60.82 (0.30)	C1-N1-C20-C25	60.87 (0.52)
C16-C11-C12-C13	-49.37 (0.37)	C19-N1-C20-C21	56.34 (0.52)
C10-C11-C12-C13	49.26 (0.37)	C1-N1-C20-C21	-118.70 (0.41)
C11-C12-C13-C15	32.00 (0.39)	C25-C20-C21-C22	-0.72 (0.61)
C11-C12-C13-C14	-31.66 (0.40)	N1-C20-C21-C22	178.85 (0.37)
C12-C13-C14-C10	3.78 (0.44)	C20-C21-C22-C23	0.54 (0.66)
C15-C13-C14-C10	-96.04 (0.34)	C21-C22-C23-C24	-0.28 (0.68)
C12-C13-C14-C15	99.82 (0.36)	C22-C23-C24-C25	0.20 (0.67)
C15-C13-C14-C15	0.00	C21-C20-C25-C24	0.65 (0.61)
C9-C10-C14-C13	130.36 (0.34)	N1-C20-C25-C24	-178.92 (0.36)
C11-C10-C14-C13	25.13 (0.36)	C23-C24-C25-C20	-0.38 (0.64)
C9-C10-C14-C15	68.08 (0.38)		
C11-C10-C14-C15	-37.15 (0.34)		
C12-C13-C15-C14	-101.04 (0.36)		
C14-C13-C15-C14	0.00		
C12-C13-C15-C16	-5.16 (0.42)		
C14-C13-C15-C16	95.88 (0.33)		
C13-C14-C15-C13	0.00		
C10-C14-C15-C13	103.10 (0.35)		
C13-C14-C15-C16	-103.74 (0.33)		

2.4 Kristallographische Daten von (*cis,cis,cis*)- 3a,3b,4,5,6,7,7c,8,9,10,10a,11,11a,11b-Tetradeca- hydro-8,9,11-metheno-2-phenyl-1*H*-benzo[*e*]penta- leno[1,2-*g*]isoindol-1,3(2*H*)-dion (37b)

Crystal data

audit creation method	SHELXL
chemical formula sum	C ₂₅ H ₂₅ NO ₂
chemical formula weight	371.46
symmetry cell setting	monoclinic
symmetry space group name H-M	P21/c
cell length a	16.505(4)
cell length b	10.128(4)
cell length c	11.759(3)
cell angle alpha	90.00
cell angle beta	100.78(2)
cell angle gamma	90.00
cell volume	1931.0(10)
cell formula units Z	4
cell measurement temperature	295(2)
cell measurement reflns used	25
cell measurement theta min	9
cell measurement theta max	18
exptl crystal description	plate
exptl crystal colour	colourless
exptl crystal size max	0.53
exptl crystal size mid	0.50
exptl crystal size min	0.27
exptl crystal density meas	?
exptl crystal density diffrn	1.278
exptl crystal density method	?
exptl crystal F 000	792
exptl absorpt coefficient mu	0.080
exptl absorpt correction type	'semi-empirical by psi-scans'
exptl absorpt correction T min	0.9308
exptl absorpt correction T max	0.9999

Exptl special details

diffrn ambient temperature	293(2)
diffrn radiation wavelength	0.71073
diffrn radiation type	MoK α


```

diffrn radiation source      'fine-focus sealed tube'
diffrn radiation monochromator graphite
diffrn measurement device   Nonius MACH3
diffrn measurement method   \o-scan
diffrn standards number     3
diffrn standards interval count ?
diffrn standards interval time 7200
diffrn standards decay %    -0.8
diffrn reflns number        3184
diffrn reflns av R equivalents 0.0297
diffrn reflns av sigmaI/netI 0.0298
diffrn reflns limit h min   -18
diffrn reflns limit h max    18
diffrn reflns limit k min   -11
diffrn reflns limit k max    0
diffrn reflns limit l min    0
diffrn reflns limit l max    13
diffrn reflns theta min     2.81
diffrn reflns theta max     23.99
reflns number total         3014
reflns number observed      2038
reflns observed criterion   >2sigma(I)

computing data collection    CAD4 (Nonius, 1977)
computing cell refinement    CAD4 (Nonius, 1977)
computing data reduction     process_MOLEN(Fair, 1990)
computing structure solution 'SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)'
computing structure refinement 'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'
computing molecular graphics ZORTEP (Zsolnai, Huttner, 1994)
computing publication arial 'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

```

Refine special details

```

refine ls structure factor coef Fsqd
refine ls matrix type          full
refine ls weighting scheme
'calc w=1/[\s^2*(Fo^2)+(0.0484P)^2+1.2260P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
atom sites solution primary    direct
atom sites solution secondary  difmap
atom sites solution hydrogens  geom
refine ls hydrogen treatment   riding
refine ls extinction method    none
refine ls extinction coef      ?
refine ls number reflns        3014
refine ls number parameters    253
refine ls number restraints    0
refine ls R factor all         0.0964
refine ls R factor obs         0.0613
refine ls wR factor all        0.1479
refine ls wR factor obs        0.1291
refine ls goodness of fit all  1.103
refine ls goodness of fit obs  1.195
refine ls restrained S all     1.103
refine ls restrained S obs     1.195
refine ls shift/esd max        0.000
refine ls shift/esd mean       0.000

```

Atomic coordinates and displacement parameters

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23
U13	U12	Ueq						
O1	0.26292	-0.28850	0.71334	1.00000	0.08809	0.07652	0.07854	-0.01841
0.00530	0.02800	0.08238						
	0.00015	0.00025	0.00021	0.00000	0.00172	0.00170	0.00170	0.00143
0.00135	0.00144	0.00077						
O2	0.07265	-0.00483	0.80620	1.00000	0.05575	0.06765	0.06107	-0.00040
0.01704	0.00506	0.06070						
	0.00013	0.00022	0.00018	0.00000	0.00127	0.00146	0.00134	0.00113
0.00103	0.00119	0.00059						
N1	0.15834	-0.14955	0.73616	1.00000	0.05498	0.04978	0.04661	0.00016
0.01065	0.00228	0.05031						
	0.00015	0.00024	0.00020	0.00000	0.00147	0.00145	0.00141	0.00119
0.00115	0.00122	0.00062						
C1	0.23245	-0.21408	0.77386	1.00000	0.06644	0.04411	0.06326	0.00165
0.01384	0.00215	0.05772						

D. Anhang

0.00165	0.00020 0.00163	0.00031 0.00081	0.00028	0.00000	0.00208	0.00179	0.00205	0.00163
C2 0.00602	0.26439 0.00427	-0.17535 0.05757	0.89875	1.00000	0.07130	0.04802	0.05129	0.00804
0.00154	0.00019 0.00158	0.00031 0.00082	0.00026	0.00000	0.00208	0.00184	0.00183	0.00146
H2	0.25598 0.00019	-0.24972 0.00031	0.94859 0.00026	1.00000 0.00000	0.06909 0.00000			
C3 -0.00132	0.35666 0.01576	-0.13909 0.06843	0.92308	1.00000	0.06442	0.06234	0.07304	-0.00494
0.00174	0.00020 0.00177	0.00034 0.00095	0.00032	0.00000	0.00213	0.00215	0.00230	0.00187
H3	0.37010 0.00020	-0.10977 0.00034	1.00384 0.00032	1.00000 0.00000	0.08212 0.00000			
C4 -0.01725	0.41482 0.02945	-0.25637 0.10377	0.91101	1.00000	0.08616	0.07424	0.13615	-0.01262
0.00263	0.00025 0.00238	0.00041 0.00152	0.00044	0.00000	0.00298	0.00280	0.00400	0.00263
H4A	0.42038 0.00025	-0.31244 0.00041	0.97891 0.00044	1.00000 0.00000	0.12452 0.00000			
H4B	0.39167 0.00025	-0.30883 0.00041	0.84374 0.00044	1.00000 0.00000	0.12452 0.00000			
C5 -0.00447	0.49905 0.05822	-0.20395 0.12756	0.89820	1.00000	0.08138	0.15538	0.13629	-0.03728
0.00306	0.00029 0.00343	0.00062 0.00206	0.00050	0.00000	0.00324	0.00515	0.00460	0.00407
H5A	0.52244 0.00029	-0.15470 0.00062	0.96731 0.00050	1.00000 0.00000	0.15307 0.00000			
H5B	0.53527 0.00029	-0.27802 0.00062	0.89218 0.00050	1.00000 0.00000	0.15307 0.00000			
C6 0.06926	0.49623 0.08471	-0.11992 0.16942	0.79865	1.00000	0.12541	0.19690	0.20095	0.03526
0.00485	0.00038 0.00496	0.00071 0.00293	0.00065	0.00000	0.00469	0.00727	0.00721	0.00595
H6A	0.54806 0.00038	-0.07229 0.00071	0.80847 0.00065	1.00000 0.00000	0.20330 0.00000			
H6B	0.49366 0.00038	-0.17640 0.00071	0.73145 0.00065	1.00000 0.00000	0.20330 0.00000			
C7 0.06438	0.43148 0.02576	-0.02588 0.10835	0.77263	1.00000	0.08401	0.11910	0.13882	-0.00310
0.00276	0.00025 0.00277	0.00049 0.00158	0.00043	0.00000	0.00273	0.00377	0.00407	0.00317
H7A	0.40291 0.00025	-0.04189 0.00049	0.69398 0.00043	1.00000 0.00000	0.13003 0.00000			
H7B	0.45638 0.00025	0.06098 0.00049	0.77383 0.00043	1.00000 0.00000	0.13003 0.00000			
C8 0.01531	0.36766 0.00154	-0.02142 0.06186	0.84926	1.00000	0.05141	0.06963	0.06622	-0.00932
0.00155	0.00018 0.00171	0.00035 0.00087	0.00029	0.00000	0.00175	0.00226	0.00208	0.00180
C9 0.01400	0.31753 -0.00323	0.07914 0.05019	0.85461	1.00000	0.04997	0.05285	0.04956	-0.00472
0.00139	0.00018 0.00150	0.00030 0.00074	0.00025	0.00000	0.00171	0.00183	0.00174	0.00147
C10 0.02621	0.30457 -0.00738	0.20808 0.05551	0.79156	1.00000	0.06502	0.05907	0.04849	-0.00240
0.00147	0.00019 0.00162	0.00031 0.00080	0.00025	0.00000	0.00194	0.00199	0.00174	0.00153
H10	0.32923 0.00019	0.21397 0.00031	0.72211 0.00025	1.00000 0.00000	0.06661 0.00000			

D. Anhang

C11	0.21042	0.22387	0.77020	1.00000	0.06516	0.05400	0.04508	0.00010
0.01713	0.00273	0.05387						
	0.00019	0.00031	0.00025	0.00000	0.00195	0.00188	0.00168	0.00147
0.00144	0.00154	0.00078						
H11	0.17855	0.16370	0.71356	1.00000	0.06464			
	0.00019	0.00031	0.00025	0.00000	0.00000			
C12	0.19374	0.37067	0.75038	1.00000	0.09089	0.05864	0.06107	0.00978
0.01995	0.00750	0.06946						
	0.00024	0.00033	0.00029	0.00000	0.00256	0.00212	0.00215	0.00174
0.00192	0.00191	0.00097						
H12A	0.20751	0.40126	0.67817	1.00000	0.08335			
	0.00024	0.00033	0.00029	0.00000	0.00000			
H12B	0.13724	0.39411	0.75365	1.00000	0.08335			
	0.00024	0.00033	0.00029	0.00000	0.00000			
C13	0.25376	0.41890	0.85423	1.00000	0.09797	0.04824	0.07170	-0.00556
0.01748	-0.00197	0.07242						
	0.00023	0.00035	0.00030	0.00000	0.00272	0.00197	0.00232	0.00178
0.00204	0.00193	0.00100						
H13	0.26153	0.51311	0.87197	1.00000	0.08691			
	0.00023	0.00035	0.00030	0.00000	0.00000			
C14	0.32390	0.32325	0.87521	1.00000	0.06897	0.05993	0.06696	-0.00276
0.01642	-0.01162	0.06481						
	0.00022	0.00033	0.00029	0.00000	0.00212	0.00214	0.00215	0.00173
0.00172	0.00177	0.00090						
H14	0.38052	0.35036	0.90757	1.00000	0.07777			
	0.00022	0.00033	0.00029	0.00000	0.00000			
C15	0.25729	0.31726	0.94712	1.00000	0.08677	0.05094	0.05079	-0.00865
0.01643	-0.00077	0.06237						
	0.00021	0.00031	0.00028	0.00000	0.00238	0.00195	0.00185	0.00155
0.00170	0.00173	0.00088						
H15	0.26759	0.34026	1.02952	1.00000	0.07485			
	0.00021	0.00031	0.00028	0.00000	0.00000			
C16	0.20462	0.20041	0.89928	1.00000	0.05928	0.05086	0.05123	-0.00014
0.02209	0.00385	0.05227						
	0.00019	0.00029	0.00025	0.00000	0.00180	0.00181	0.00176	0.00146
0.00143	0.00150	0.00076						
H16	0.14856	0.20046	0.91569	1.00000	0.06272			
	0.00019	0.00029	0.00025	0.00000	0.00000			
C17	0.25386	0.07305	0.93260	1.00000	0.05268	0.05348	0.04049	-0.00202
0.01225	-0.00005	0.04843						
	0.00017	0.00029	0.00024	0.00000	0.00169	0.00178	0.00155	0.00139
0.00132	0.00142	0.00072						
H17	0.28287	0.08179	1.01294	1.00000	0.05811			
	0.00017	0.00029	0.00024	0.00000	0.00000			
C18	0.20733	-0.06078	0.92075	1.00000	0.06027	0.05475	0.04251	0.00667
0.01687	-0.00215	0.05157						
	0.00018	0.00029	0.00025	0.00000	0.00182	0.00184	0.00163	0.00142
0.00142	0.00152	0.00076						
H18	0.18614	-0.07836	0.99175	1.00000	0.06189			
	0.00018	0.00029	0.00025	0.00000	0.00000			
C19	0.13715	-0.06352	0.81875	1.00000	0.05318	0.04596	0.04764	0.00600
0.01650	-0.00586	0.04801						
	0.00019	0.00029	0.00025	0.00000	0.00178	0.00169	0.00171	0.00141
0.00139	0.00151	0.00070						
C20	0.10828	-0.17018	0.62372	1.00000	0.05025	0.04785	0.04515	-0.00220
0.01435	-0.00152	0.04704						
	0.00017	0.00029	0.00024	0.00000	0.00164	0.00176	0.00166	0.00139
0.00132	0.00142	0.00071						
C21	0.11222	-0.08190	0.53638	1.00000	0.07177	0.05751	0.05633	0.00296
0.01541	-0.01322	0.06143						
	0.00020	0.00033	0.00027	0.00000	0.00211	0.00203	0.00197	0.00165
0.00167	0.00165	0.00086						

D. Anhang

H21	0.14769	-0.00988	0.54935	1.00000	0.07371			
	0.00020	0.00033	0.00027	0.00000	0.00000			
C22	0.06295	-0.10106	0.42895	1.00000	0.08291	0.07183	0.05047	0.00702
0.01558	-0.00658	0.06800						
	0.00022	0.00035	0.00028	0.00000	0.00241	0.00241	0.00197	0.00175
0.00179	0.00204	0.00095						
H22	0.06499	-0.04121	0.36957	1.00000	0.08160			
	0.00022	0.00035	0.00028	0.00000	0.00000			
C23	0.01133	-0.20724	0.40951	1.00000	0.05893	0.08015	0.04913	-0.00903
0.01285	0.00036	0.06238						
	0.00019	0.00036	0.00027	0.00000	0.00191	0.00241	0.00187	0.00182
0.00151	0.00187	0.00088						
H23	-0.02172	-0.21955	0.33707	1.00000	0.07486			
	0.00019	0.00036	0.00027	0.00000	0.00000			
C24	0.00817	-0.29598	0.49693	1.00000	0.06061	0.06572	0.06192	-0.01379
0.02288	-0.01386	0.06128						
	0.00020	0.00035	0.00029	0.00000	0.00189	0.00213	0.00200	0.00180
0.00157	0.00169	0.00085						
H24	-0.02664	-0.36877	0.48325	1.00000	0.07353			
	0.00020	0.00035	0.00029	0.00000	0.00000			
C25	0.05661	-0.27748	0.60535	1.00000	0.06307	0.05835	0.05132	0.00151
0.01939	-0.00459	0.05646						
	0.00018	0.00032	0.00027	0.00000	0.00190	0.00198	0.00184	0.00158
0.00153	0.00165	0.00080						
H25	0.05417	-0.33692	0.66490	1.00000	0.06775			
	0.00018	0.00032	0.00027	0.00000	0.00000			

Bond lengths and angles

O1 -	Distance	Angles		
C1	1.209 (0.004)			
	O1 -			
O2 -	Distance	Angles		
C19	1.204 (0.003)			
	O2 -			
N1 -	Distance	Angles		
C1	1.385 (0.004)			
C19	1.397 (0.004)	113.13 (0.25)		
C20	1.437 (0.004)	123.19 (0.25)	123.68 (0.24)	
	N1 -	C1	C19	
C1 -	Distance	Angles		
O1	1.209 (0.004)			
N1	1.385 (0.004)	123.07 (0.31)		
C2	1.516 (0.004)	128.61 (0.30)	108.32 (0.27)	
	C1 -	O1	N1	
C2 -	Distance	Angles		
C1	1.516 (0.004)			
C3	1.540 (0.004)	113.21 (0.28)		
C18	1.546 (0.004)	104.11 (0.24)	113.70 (0.26)	
	C2 -	C1	C3	
C3 -	Distance	Angles		
C8	1.505 (0.005)			
C2	1.540 (0.004)	107.66 (0.26)		
C4	1.550 (0.005)	114.22 (0.32)	114.07 (0.30)	
	C3 -	C8	C2	
C4 -	Distance	Angles		
C5	1.522 (0.007)			
C3	1.550 (0.005)	109.54 (0.36)		
	C4 -	C5		
C5 -	Distance	Angles		
C6	1.441 (0.007)			
C4	1.522 (0.007)	113.28 (0.45)		
	C5 -	C6		

C6 -	Distance	Angles		
C7	1.421 (0.006)			
C5	1.441 (0.007)	118.64 (0.49)		
	C6 -	C7		
C7 -	Distance	Angles		
C6	1.421 (0.006)			
C8	1.509 (0.005)	118.17 (0.46)		
	C7 -	C6		
C8 -	Distance	Angles		
C9	1.321 (0.004)			
C3	1.505 (0.005)	116.02 (0.28)		
C7	1.509 (0.005)	124.38 (0.34)	119.57 (0.32)	
	C8 -	C9	C3	
C9 -	Distance	Angles		
C8	1.321 (0.004)			
C10	1.497 (0.004)	132.97 (0.28)		
C17	1.520 (0.004)	120.49 (0.28)	106.46 (0.24)	
	C9 -	C8	C10	
C10 -	Distance	Angles		
C9	1.497 (0.004)			
C14	1.521 (0.004)	110.82 (0.25)		
C11	1.535 (0.004)	102.61 (0.23)	96.28 (0.25)	
	C10 -	C9	C14	
C11 -	Distance	Angles		
C12	1.522 (0.004)			
C10	1.535 (0.004)	105.98 (0.27)		
C16	1.557 (0.004)	104.83 (0.25)	93.98 (0.23)	
	C11 -	C12	C10	
C12 -	Distance	Angles		
C13	1.503 (0.005)			
C11	1.522 (0.004)	96.90 (0.27)		
	C12 -	C13		
C13 -	Distance	Angles		
C15	1.494 (0.005)			
C14	1.494 (0.005)	60.63 (0.23)		
C12	1.503 (0.005)	107.45 (0.29)	107.22 (0.28)	
	C13 -	C15	C14	
C14 -	Distance	Angles		
C13	1.494 (0.005)			
C15	1.508 (0.005)	59.68 (0.22)		
C10	1.521 (0.004)	109.16 (0.29)	104.18 (0.26)	
	C14 -	C13	C15	
C15 -	Distance	Angles		
C13	1.494 (0.005)			
C14	1.508 (0.005)	59.69 (0.22)		
C16	1.513 (0.004)	109.02 (0.27)	104.56 (0.25)	
	C15 -	C13	C14	
C16 -	Distance	Angles		
C15	1.513 (0.004)			
C17	1.536 (0.004)	108.80 (0.25)		
C11	1.557 (0.004)	96.16 (0.24)	104.52 (0.23)	
	C16 -	C15	C17	
C17 -	Distance	Angles		
C9	1.520 (0.004)			
C16	1.536 (0.004)	101.81 (0.23)		
C18	1.551 (0.004)	111.58 (0.24)	118.78 (0.23)	
	C17 -	C9	C16	
C18 -	Distance	Angles		
C19	1.504 (0.004)			
C2	1.546 (0.004)	104.79 (0.24)		
C17	1.551 (0.004)	112.48 (0.24)	111.34 (0.23)	
	C18 -	C19	C2	
C19 -	Distance	Angles		
O2	1.204 (0.003)			
N1	1.397 (0.004)	123.60 (0.27)		
C18	1.504 (0.004)	128.33 (0.28)	108.07 (0.25)	
	C19 -	O2	N1	

C20 -	Distance	Angles	
C21	1.372 (0.004)		
C25	1.373 (0.004)	120.84 (0.28)	
N1	1.437 (0.004)	119.62 (0.26)	119.53 (0.26)
	C20 -	C21	C25

C21 -	Distance	Angles
C20	1.372 (0.004)	
C22	1.382 (0.004)	119.37 (0.31)
	C21 -	C20

C22 -	Distance	Angles
C23	1.364 (0.004)	
C21	1.382 (0.004)	120.39 (0.32)
	C22 -	C23

C23 -	Distance	Angles
C22	1.364 (0.004)	
C24	1.374 (0.005)	120.01 (0.31)
	C23 -	C22

C24 -	Distance	Angles
C23	1.374 (0.005)	
C25	1.385 (0.004)	120.27 (0.31)
	C24 -	C23

C25 -	Distance	Angles
C20	1.373 (0.004)	
C24	1.385 (0.004)	119.11 (0.29)
	C25 -	C20

Selected torsion angles

C19-N1-C1-O1	-176.97 (0.30)	C13-C14-C15-C16	103.78 (0.29)
C20-N1-C1-O1	3.48 (0.48)	C10-C14-C15-C16	-0.36 (0.33)
C19-N1-C1-C2	3.62 (0.34)	C13-C15-C16-C17	132.67 (0.27)
C20-N1-C1-C2	-175.93 (0.25)	C14-C15-C16-C17	70.19 (0.30)
O1-C1-C2-C3	46.59 (0.47)	C13-C15-C16-C11	25.02 (0.31)
N1-C1-C2-C3	-134.04 (0.27)	C14-C15-C16-C11	-37.46 (0.29)
O1-C1-C2-C18	170.56 (0.33)	C12-C11-C16-C15	-46.66 (0.30)
N1-C1-C2-C18	-10.08 (0.32)	C10-C11-C16-C15	61.04 (0.25)
C1-C2-C3-C8	61.66 (0.34)	C12-C11-C16-C17	-157.93 (0.25)
C18-C2-C3-C8	-56.89 (0.35)	C10-C11-C16-C17	-50.23 (0.27)
C1-C2-C3-C4	-66.20 (0.40)	C8-C9-C17-C16	-173.33 (0.28)
C18-C2-C3-C4	175.25 (0.31)	C10-C9-C17-C16	3.80 (0.29)
C8-C3-C4-C5	37.53 (0.49)	C8-C9-C17-C18	-45.62 (0.37)
C2-C3-C4-C5	161.95 (0.36)	C10-C9-C17-C18	131.50 (0.25)
C3-C4-C5-C6	-59.70 (0.60)	C15-C16-C17-C9	-71.94 (0.27)
C4-C5-C6-C7	42.08 (0.88)	C11-C16-C17-C9	29.91 (0.29)
C5-C6-C7-C8	-1.51 (0.93)	C15-C16-C17-C18	165.14 (0.25)
C2-C3-C8-C9	50.32 (0.39)	C11-C16-C17-C18	-93.02 (0.29)
C4-C3-C8-C9	178.09 (0.30)	C1-C2-C18-C19	12.39 (0.30)
C2-C3-C8-C7	-127.82 (0.36)	C3-C2-C18-C19	136.04 (0.27)
C4-C3-C8-C7	-0.05 (0.49)	C1-C2-C18-C17	-109.46 (0.27)
C6-C7-C8-C9	162.04 (0.50)	C3-C2-C18-C17	14.19 (0.35)
C6-C7-C8-C3	-19.98 (0.67)	C9-C17-C18-C19	-83.00 (0.30)
C3-C8-C9-C10	-175.68 (0.31)	C16-C17-C18-C19	34.93 (0.34)
C7-C8-C9-C10	2.37 (0.59)	C9-C17-C18-C2	34.27 (0.32)
C3-C8-C9-C17	0.55 (0.44)	C16-C17-C18-C2	152.20 (0.24)
C7-C8-C9-C17	178.59 (0.34)	C1-N1-C19-O2	-174.79 (0.28)
C8-C9-C10-C14	-118.11 (0.37)	C20-N1-C19-O2	4.76 (0.43)
C17-C9-C10-C14	65.28 (0.30)	C1-N1-C19-C18	4.78 (0.32)
C8-C9-C10-C11	140.06 (0.35)	C20-N1-C19-C18	-175.67 (0.24)
C17-C9-C10-C11	-36.55 (0.29)	C2-C18-C19-O2	168.74 (0.29)
C9-C10-C11-C12	158.48 (0.24)	C17-C18-C19-O2	-70.16 (0.37)
C14-C10-C11-C12	45.45 (0.28)	C2-C18-C19-N1	-10.80 (0.30)
C9-C10-C11-C16	51.81 (0.26)	C17-C18-C19-N1	110.29 (0.26)
C14-C10-C11-C16	-61.22 (0.25)	C1-N1-C20-C21	-99.01 (0.35)
C10-C11-C12-C13	-49.06 (0.30)	C19-N1-C20-C21	81.49 (0.36)
C16-C11-C12-C13	49.60 (0.31)	C1-N1-C20-C25	81.51 (0.36)
C11-C12-C13-C15	-32.11 (0.33)	C19-N1-C20-C25	-97.99 (0.34)
C11-C12-C13-C14	31.73 (0.33)	C25-C20-C21-C22	0.52 (0.47)
C15-C13-C14-C15	0.00 (0.00)	N1-C20-C21-C22	-178.95 (0.29)
C12-C13-C14-C15	-100.70 (0.31)	C20-C21-C22-C23	-0.52 (0.51)
C15-C13-C14-C10	95.58 (0.28)	C21-C22-C23-C24	-0.07 (0.50)
C12-C13-C14-C10	-5.12 (0.36)	C22-C23-C24-C25	0.66 (0.48)
C9-C10-C14-C13	-129.79 (0.28)	C21-C20-C25-C24	0.06 (0.45)
C11-C10-C14-C13	-23.72 (0.30)	N1-C20-C25-C24	179.53 (0.27)
C9-C10-C14-C15	-67.40 (0.32)	C23-C24-C25-C20	-0.65 (0.46)
C11-C10-C14-C15	38.67 (0.29)		
C14-C13-C15-C14	0.00 (0.00)		

C12-C13-C15-C14	100.33 (0.31)
C14-C13-C15-C16	-96.11 (0.29)
C12-C13-C15-C16	4.22 (0.37)
C13-C14-C15-C13	0.00 (0.00)
C10-C14-C15-C13	-104.14 (0.30)

2.5 Kristallographische Daten 7,8,10-Metheno-4,6-dimethyl-3,5,6b,7,8,9,9a,10,10a,10b-decahydropentaleno[2,1-a]naphthalin-1,1,2,2-tetracarbonitril (39)

Crystal data

audit creation method	SHELXL
chemical formula sum	C ₂₃ H ₂₀ N ₄
chemical formula weight	352.43
symmetry cell setting	monoclinic
symmetry space group name H-M	P21/c
cell length a	11.431(3)
cell length b	11.774(2)
cell length c	14.175(2)
cell angle alpha	90.00
cell angle beta	104.878(15)
cell angle gamma	90.00
cell volume	1843.9(6)
cell formula units Z	4
cell measurement temperature	293(2)
cell measurement reflns used	25
cell measurement theta min	9
cell measurement theta max	18
exptl crystal description	'irregularly shaped'
exptl crystal colour	colourless
exptl crystal size max	0.57
exptl crystal size mid	0.43
exptl crystal size min	0.23
exptl crystal density meas	?
exptl crystal density diffrn	1.270
exptl crystal density method	?
exptl crystal F 000	744
exptl absorpt coefficient mu	0.077
exptl absorpt correction type	'semi-empirical by psi-scans'
exptl absorpt correction T min	0.9395
exptl absorpt correction T max	0.9993

Exptl special details

diffn ambient temperature	293(2)
diffn radiation wavelength	0.71073
diffn radiation type	MoK α
diffn radiation source	'fine-focus sealed tube'
diffn radiation monochromator	graphite
diffn measurement device	Nonius_MACH3
diffn measurement method	\o-scan
diffn standards number	3
diffn standards interval count	?
diffn standards interval time	7200
diffn standards decay %	-0.6
diffn reflns number	3046
diffn reflns av R equivalents	0.0168
diffn reflns av sigmaI/netI	0.0266
diffn reflns limit h min	-13
diffn reflns limit h max	0
diffn reflns limit k min	0
diffn reflns limit k max	13
diffn reflns limit l min	-15
diffn reflns limit l max	16
diffn reflns theta min	2.97
diffn reflns theta max	23.97
reflns number total	2885
reflns number observed	2157

```

reflms observed criterion      >2sigma(I)

computing data collection      CAD4 (Nonius, 1977)
computing cell refinement      CAD4 (Nonius, 1977)
computing data reduction       process_MOLEN(Fair, 1990)
computing structure solution    'SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)'
computing structure refinement  'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'
computing molecular graphics    ZORTEP (Zsolnai, Huttner, 1994)
computing publication material  'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

```

Refine special details

```

refine ls structure factor coef  Fsqd
refine ls matrix type            full
refine ls weighting scheme
  'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0408P)^2^+0.7573P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
atom sites solution primary      direct
atom sites solution secondary    difmap
atom sites solution hydrogens    geom
refine ls hydrogen treatment      riding
refine ls extinction method       SHELXL
refine ls extinction coef         0.0101(13)
refine ls extinction expression
  'Fc^*=kFc[1+0.001xFc^2^/l^3^/sin(2\q)]^-1/4^'
refine ls number reflms          2885
refine ls number parameters      247
refine ls number restraints      0
refine ls R factor all           0.0707
refine ls R factor obs           0.0468
refine ls wR factor all          0.1113
refine ls wR factor obs          0.0990
refine ls goodness of fit all    1.103
refine ls goodness of fit obs    1.151
refine ls restrained S all       1.103
refine ls restrained S obs       1.151
refine ls shift/esd max          0.000
refine ls shift/esd mean         0.000

```

Atomic coordinates and displacement parameters

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23
U13	U12	Ueq						
N1	0.84197	0.39680	0.67503	1.00000	0.05159	0.04619	0.07342	-0.00407
0.01133	-0.00870	0.05793						
	0.00019	0.00018	0.00016	0.00000	0.00130	0.00132	0.00151	0.00112
0.00109	0.00104	0.00058						
N2	0.82134	0.17048	0.44073	1.00000	0.06148	0.08709	0.05961	-0.01092
0.02713	-0.01252	0.06727						
	0.00020	0.00021	0.00017	0.00000	0.00147	0.00177	0.00153	0.00128
0.00117	0.00126	0.00067						
N3	1.12960	0.21631	0.65041	1.00000	0.04912	0.12810	0.11254	-0.00714
0.02849	-0.02313	0.09517						
	0.00023	0.00028	0.00022	0.00000	0.00146	0.00254	0.00228	0.00189
0.00148	0.00164	0.00094						
N4	0.91844	-0.09276	0.62313	1.00000	0.05987	0.06233	0.10697	-0.02196
0.01045	0.01430	0.07840						
	0.00022	0.00022	0.00020	0.00000	0.00153	0.00160	0.00206	0.00150
0.00138	0.00127	0.00077						
C1	0.82311	0.18241	0.62500	1.00000	0.03310	0.03770	0.04577	-0.00422
0.00975	-0.00348	0.03893						
	0.00018	0.00018	0.00016	0.00000	0.00114	0.00120	0.00128	0.00099
0.00095	0.00095	0.00052						
C2	0.70746	0.12726	0.64372	1.00000	0.03017	0.03124	0.03930	-0.00364
0.00926	-0.00367	0.03351						
	0.00017	0.00017	0.00015	0.00000	0.00108	0.00110	0.00115	0.00090
0.00089	0.00087	0.00048						
H2	0.68772	0.06035	0.60149	1.00000	0.04021			
	0.00017	0.00017	0.00015	0.00000	0.00000			

D. Anhang

C3	0.59690	0.20705	0.61886	1.00000	0.03232	0.02930	0.03776	-0.00304
0.00992	-0.00232	0.03296						
	0.00017	0.00017	0.00015	0.00000	0.00109	0.00105	0.00113	0.00088
0.00089	0.00087	0.00048						
H3	0.61078	0.26994	0.66572	1.00000	0.03955			
	0.00017	0.00017	0.00015	0.00000	0.00000			
C4	0.55132	0.25546	0.51487	1.00000	0.03484	0.03846	0.04268	0.00684
0.01453	-0.00040	0.03782						
	0.00019	0.00018	0.00015	0.00000	0.00112	0.00120	0.00123	0.00097
0.00095	0.00094	0.00051						
H4	0.61484	0.27639	0.48301	1.00000	0.04539			
	0.00019	0.00018	0.00015	0.00000	0.00000			
C5	0.45860	0.16839	0.45918	1.00000	0.04121	0.04105	0.03753	-0.00068
0.00942	0.00152	0.04006						
	0.00019	0.00019	0.00015	0.00000	0.00124	0.00125	0.00117	0.00098
0.00095	0.00101	0.00053						
H5	0.49148	0.09659	0.44219	1.00000	0.04807			
	0.00019	0.00019	0.00015	0.00000	0.00000			
C6	0.37734	0.23449	0.37511	1.00000	0.04849	0.06314	0.04403	0.00890
0.00562	-0.00363	0.05304						
	0.00022	0.00022	0.00017	0.00000	0.00139	0.00163	0.00137	0.00120
0.00111	0.00124	0.00064						
H6A	0.41978	0.25849	0.32740	1.00000	0.06364			
	0.00022	0.00022	0.00017	0.00000	0.00000			
H6B	0.30505	0.19248	0.34310	1.00000	0.06364			
	0.00022	0.00022	0.00017	0.00000	0.00000			
C7	0.35068	0.33158	0.43456	1.00000	0.04597	0.05274	0.05852	0.01651
0.01018	0.01364	0.05300						
	0.00022	0.00021	0.00018	0.00000	0.00138	0.00151	0.00154	0.00124
0.00115	0.00118	0.00064						
H7	0.29867	0.39507	0.40492	1.00000	0.06360			
	0.00022	0.00021	0.00018	0.00000	0.00000			
C8	0.46081	0.34846	0.51823	1.00000	0.04890	0.03223	0.05627	0.00550
0.01296	0.00240	0.04590						
	0.00021	0.00019	0.00017	0.00000	0.00138	0.00120	0.00145	0.00104
0.00112	0.00104	0.00058						
H8	0.48547	0.42337	0.54655	1.00000	0.05508			
	0.00021	0.00019	0.00017	0.00000	0.00000			
C9	0.35181	0.28646	0.53399	1.00000	0.03984	0.04600	0.05443	0.00454
0.01610	0.01106	0.04602						
	0.00020	0.00019	0.00017	0.00000	0.00124	0.00133	0.00140	0.00111
0.00107	0.00107	0.00057						
H9	0.30058	0.31793	0.57340	1.00000	0.05523			
	0.00020	0.00019	0.00017	0.00000	0.00000			
C10	0.38845	0.16237	0.53863	1.00000	0.03091	0.03846	0.04356	0.00034
0.00951	-0.00444	0.03765						
	0.00019	0.00018	0.00015	0.00000	0.00109	0.00120	0.00121	0.00097
0.00092	0.00093	0.00051						
H10	0.32114	0.10818	0.52574	1.00000	0.04518			
	0.00019	0.00018	0.00015	0.00000	0.00000			
C11	0.48738	0.13925	0.62916	1.00000	0.03104	0.02913	0.03648	-0.00370
0.01217	-0.00046	0.03158						
	0.00017	0.00017	0.00014	0.00000	0.00107	0.00105	0.00112	0.00089
0.00087	0.00085	0.00047						
C12	0.49379	0.06446	0.69957	1.00000	0.03535	0.03557	0.03695	-0.00276
0.01321	-0.00190	0.03524						
	0.00018	0.00017	0.00015	0.00000	0.00113	0.00117	0.00113	0.00093
0.00090	0.00091	0.00049						
C13	0.61195	0.04559	0.77427	1.00000	0.04484	0.04999	0.04164	0.00749
0.01178	-0.00019	0.04537						
	0.00019	0.00021	0.00016	0.00000	0.00132	0.00138	0.00128	0.00106
0.00103	0.00108	0.00057						
H13A	0.62097	-0.03528	0.78715	1.00000	0.05444			

D. Anhang

	0.00019	0.00021	0.00016	0.00000	0.00000			
H13B	0.60714	0.08215	0.83448	1.00000	0.05444			
	0.00019	0.00021	0.00016	0.00000	0.00000			
C14	0.72538	0.08780	0.74861	1.00000	0.03794	0.03343	0.03935	-0.00120
0.00899	0.00145	0.03708						
	0.00019	0.00018	0.00015	0.00000	0.00122	0.00114	0.00117	0.00092
0.00098	0.00093	0.00051						
C15	0.83170	0.08640	0.81485	1.00000	0.04080	0.03631	0.04530	-0.00146
0.00395	0.00198	0.04210						
	0.00020	0.00018	0.00016	0.00000	0.00128	0.00121	0.00129	0.00101
0.00104	0.00099	0.00054						
C16	0.94750	0.12326	0.79277	1.00000	0.03689	0.04711	0.05606	-0.00304
-0.00286	0.00338	0.04940						
	0.00020	0.00021	0.00017	0.00000	0.00126	0.00139	0.00148	0.00115
0.00106	0.00106	0.00061						
H16A	1.01291	0.07477	0.82780	1.00000	0.05928			
	0.00020	0.00021	0.00017	0.00000	0.00000			
H16B	0.96594	0.20044	0.81573	1.00000	0.05928			
	0.00020	0.00021	0.00017	0.00000	0.00000			
C17	0.94021	0.11795	0.68363	1.00000	0.02886	0.04793	0.06087	-0.00670
0.00859	-0.00069	0.04642						
	0.00019	0.00020	0.00018	0.00000	0.00118	0.00141	0.00151	0.00114
0.00105	0.00101	0.00059						
C18	0.83364	0.30323	0.65462	1.00000	0.03244	0.04358	0.04728	-0.00105
0.01024	-0.00718	0.04110						
	0.00019	0.00020	0.00016	0.00000	0.00116	0.00142	0.00131	0.00108
0.00097	0.00103	0.00054						
C19	0.81954	0.17747	0.52020	1.00000	0.03504	0.05089	0.05201	-0.00596
0.01743	-0.00861	0.04484						
	0.00019	0.00020	0.00019	0.00000	0.00122	0.00142	0.00149	0.00114
0.00105	0.00104	0.00056						
C20	0.39047	-0.00688	0.71202	1.00000	0.04706	0.05053	0.05140	0.00633
0.01932	-0.00847	0.04844						
	0.00021	0.00020	0.00017	0.00000	0.00136	0.00141	0.00138	0.00114
0.00112	0.00112	0.00060						
H20A	0.38021	0.00364	0.77657	1.00000	0.05812			
	0.00083	0.00092	0.00038	0.00000	0.00000			
H20B	0.40716	-0.08540	0.70265	1.00000	0.05812			
	0.00059	0.00023	0.00101	0.00000	0.00000			
H20C	0.31774	0.01533	0.66481	1.00000	0.05812			
	0.00031	0.00082	0.00068	0.00000	0.00000			
C21	0.84819	0.04636	0.91798	1.00000	0.05854	0.05972	0.05031	0.00697
-0.00252	0.00179	0.05921						
	0.00024	0.00023	0.00017	0.00000	0.00157	0.00163	0.00149	0.00126
0.00121	0.00132	0.00069						
H21A	0.91114	0.08975	0.96069	1.00000	0.07105			
	0.00099	0.00091	0.00022	0.00000	0.00000			
H21B	0.87007	-0.03255	0.92242	1.00000	0.07105			
	0.00137	0.00041	0.00029	0.00000	0.00000			
H21C	0.77392	0.05626	0.93678	1.00000	0.07105			
	0.00048	0.00123	0.00042	0.00000	0.00000			
C22	1.04836	0.17067	0.66380	1.00000	0.03464	0.07392	0.07331	-0.00888
0.01340	-0.00387	0.06071						
	0.00023	0.00025	0.00020	0.00000	0.00137	0.00189	0.00182	0.00146
0.00126	0.00131	0.00072						
C23	0.92947	-0.00165	0.64947	1.00000	0.03549	0.05885	0.07068	-0.00770
0.00812	0.01147	0.05602						
	0.00021	0.00024	0.00020	0.00000	0.00133	0.00174	0.00173	0.00142
0.00118	0.00121	0.00067						

Bond lengths and angles

N1 - Distance Angles

C18	1.137 (0.003)				
	N1 -				
N2 -	Distance	Angles			
C19	1.135 (0.003)				
	N2 -				
N3 -	Distance	Angles			
C22	1.130 (0.003)				
	N3 -				
N4 -	Distance	Angles			
C23	1.132 (0.003)				
	N4 -				
C1 -	Distance	Angles			
C19	1.477 (0.003)				
C18	1.479 (0.003)	107.61 (0.18)			
C2	1.556 (0.003)	110.49 (0.17)	111.33 (0.17)		
C17	1.577 (0.003)	108.16 (0.18)	108.48 (0.17)	110.66 (0.17)	
	C1 -	C19	C18	C2	
C2 -	Distance	Angles			
C14	1.521 (0.003)				
C3	1.541 (0.003)	107.85 (0.16)			
C1	1.556 (0.003)	112.79 (0.17)	112.92 (0.16)		
	C2 -	C14	C3		
C3 -	Distance	Angles			
C11	1.523 (0.003)				
C2	1.541 (0.003)	107.73 (0.16)			
C4	1.541 (0.003)	101.61 (0.16)	120.01 (0.16)		
	C3 -	C11	C2		
C4 -	Distance	Angles			
C8	1.516 (0.003)				
C5	1.539 (0.003)	96.41 (0.17)			
C3	1.541 (0.003)	107.64 (0.17)	105.28 (0.16)		
	C4 -	C8	C5		
C5 -	Distance	Angles			
C6	1.523 (0.003)				
C4	1.539 (0.003)	105.21 (0.18)			
C10	1.543 (0.003)	105.53 (0.18)	94.29 (0.16)		
	C5 -	C6	C4		
C6 -	Distance	Angles			
C7	1.497 (0.003)				
C5	1.523 (0.003)	96.95 (0.19)			
	C6 -	C7			
C7 -	Distance	Angles			
C6	1.497 (0.003)				
C9	1.503 (0.003)	107.69 (0.20)			
C8	1.505 (0.003)	107.12 (0.19)	60.24 (0.16)		
	C7 -	C6	C9		
C8 -	Distance	Angles			
C7	1.505 (0.003)				
C9	1.509 (0.003)	59.83 (0.15)			
C4	1.516 (0.003)	108.64 (0.19)	104.56 (0.18)		
	C8 -	C7	C9		
C9 -	Distance	Angles			
C7	1.503 (0.003)				
C8	1.509 (0.003)	59.93 (0.15)			
C10	1.517 (0.003)	108.48 (0.19)	104.07 (0.17)		
	C9 -	C7	C8		
C10 -	Distance	Angles			
C11	1.502 (0.003)				
C9	1.517 (0.003)	110.53 (0.18)			
C5	1.543 (0.003)	102.34 (0.16)	96.52 (0.17)		
	C10 -	C11	C9		
C11 -	Distance	Angles			
C12	1.319 (0.003)				
C10	1.502 (0.003)	130.63 (0.19)			
C3	1.523 (0.003)	122.36 (0.18)	106.27 (0.16)		
	C11 -	C12	C10		
C12 -	Distance	Angles			
C11	1.319 (0.003)				
C20	1.496 (0.003)	124.88 (0.20)			

C13	1.503 (0.003)	119.80 (0.19)	115.31 (0.18)	
	C12 -	C11	C20	
C13 -	Distance	Angles		
C12	1.503 (0.003)			
C14	1.517 (0.003)	116.82 (0.18)		
	C13 -	C12		
C14 -	Distance	Angles		
C15	1.331 (0.003)			
C13	1.517 (0.003)	120.55 (0.20)		
C2	1.521 (0.003)	124.25 (0.20)	115.18 (0.17)	
	C14 -	C15	C13	
C15 -	Distance	Angles		
C14	1.331 (0.003)			
C16	1.500 (0.003)	122.94 (0.20)		
C21	1.501 (0.003)	123.66 (0.22)	113.39 (0.19)	
	C15 -	C14	C16	
C16 -	Distance	Angles		
C15	1.500 (0.003)			
C17	1.529 (0.003)	112.17 (0.18)		
	C16 -	C15		
C17 -	Distance	Angles		
C22	1.473 (0.003)			
C23	1.484 (0.004)	109.92 (0.21)		
C16	1.529 (0.003)	110.20 (0.20)	110.33 (0.21)	
C1	1.577 (0.003)	109.69 (0.20)	107.26 (0.18)	109.38 (0.18)
	C17 -	C22	C23	C16
C18 -	Distance	Angles		
N1	1.137 (0.003)			
C1	1.479 (0.003)	178.23 (0.25)		
	C18 -	N1		
C19 -	Distance	Angles		
N2	1.135 (0.003)			
C1	1.477 (0.003)	176.83 (0.26)		
	C19 -	N2		
C20 -	Distance	Angles		
C12	1.496 (0.003)			
	C20 -			
C21 -	Distance	Angles		
C15	1.501 (0.003)			
	C21 -			
C22 -	Distance	Angles		
N3	1.130 (0.003)			
C17	1.473 (0.003)	176.40 (0.31)		
	C22 -	N3		
C23 -	Distance	Angles		
N4	1.132 (0.003)			
C17	1.484 (0.004)	178.39 (0.27)		
	C23 -	N4		

Selected torsion angles

C19-C1-C2-C14	157.53 (0.18)	C2-C3-C11-C12	38.92 (0.25)
C18-C1-C2-C14	-82.96 (0.22)	C4-C3-C11-C12	165.91 (0.19)
C17-C1-C2-C14	37.76 (0.23)	C2-C3-C11-C10	-132.18 (0.17)
C19-C1-C2-C3	-79.88 (0.21)	C4-C3-C11-C10	-5.19 (0.19)
C18-C1-C2-C3	39.63 (0.24)	C10-C11-C12-C20	-9.56 (0.35)
C17-C1-C2-C3	160.35 (0.17)	C3-C11-C12-C20	-178.29 (0.19)
C14-C2-C3-C11	-61.00 (0.20)	C10-C11-C12-C13	169.89 (0.20)
C1-C2-C3-C11	173.69 (0.16)	C3-C11-C12-C13	1.17 (0.30)
C14-C2-C3-C4	-176.38 (0.17)	C11-C12-C13-C14	-17.30 (0.31)
C1-C2-C3-C4	58.32 (0.24)	C20-C12-C13-C14	162.21 (0.19)
C11-C3-C4-C8	73.20 (0.19)	C12-C13-C14-C15	172.18 (0.20)
C2-C3-C4-C8	-168.27 (0.17)	C12-C13-C14-C2	-9.31 (0.29)
C11-C3-C4-C5	-28.82 (0.19)	C3-C2-C14-C15	-133.60 (0.21)
C2-C3-C4-C5	89.71 (0.20)	C1-C2-C14-C15	-8.22 (0.29)
C8-C4-C5-C6	46.68 (0.20)	C3-C2-C14-C13	47.94 (0.23)
C3-C4-C5-C6	156.97 (0.17)	C1-C2-C14-C13	173.33 (0.18)
C8-C4-C5-C10	-60.70 (0.17)	C13-C14-C15-C16	177.85 (0.20)
C3-C4-C5-C10	49.59 (0.18)	C2-C14-C15-C16	-0.53 (0.35)
C4-C5-C6-C7	-49.96 (0.21)	C13-C14-C15-C21	-1.14 (0.35)
C10-C5-C6-C7	49.01 (0.21)	C2-C14-C15-C21	-179.51 (0.21)

C5-C6-C7-C9	-31.34 (0.23)	C14-C15-C16-C17	-21.93 (0.31)
C5-C6-C7-C8	32.11 (0.23)	C21-C15-C16-C17	157.15 (0.20)
C6-C7-C8-C9	-100.96 (0.21)	C15-C16-C17-C22	171.56 (0.20)
C9-C7-C8-C9	0.00	C15-C16-C17-C23	-66.88 (0.24)
C6-C7-C8-C4	-4.60 (0.25)	C15-C16-C17-C1	50.89 (0.25)
C9-C7-C8-C4	96.36 (0.19)	C19-C1-C17-C22	58.12 (0.24)
C5-C4-C8-C7	-24.82 (0.21)	C18-C1-C17-C22	-58.33 (0.24)
C3-C4-C8-C7	-133.12 (0.19)	C2-C1-C17-C22	179.27 (0.19)
C5-C4-C8-C9	37.77 (0.20)	C19-C1-C17-C23	-61.23 (0.24)
C3-C4-C8-C9	-70.53 (0.21)	C18-C1-C17-C23	-177.68 (0.19)
C6-C7-C9-C8	100.00 (0.21)	C2-C1-C17-C23	59.92 (0.23)
C8-C7-C9-C8	0.00	C19-C1-C17-C16	179.10 (0.18)
C6-C7-C9-C10	4.10 (0.26)	C18-C1-C17-C16	62.65 (0.23)
C8-C7-C9-C10	-95.89 (0.20)	C2-C1-C17-C16	-59.74 (0.22)
C7-C8-C9-C7	0.00	C19-C1-C18-N1	-4.38 (7.88)
C4-C8-C9-C7	-103.35 (0.20)	C2-C1-C18-N1	-125.59 (7.77)
C7-C8-C9-C10	103.45 (0.20)	C17-C1-C18-N1	112.42 (7.79)
C4-C8-C9-C10	0.09 (0.23)	C18-C1-C19-N2	122.70 (4.46)
C7-C9-C10-C11	130.57 (0.19)	C2-C1-C19-N2	-115.56 (4.46)
C8-C9-C10-C11	68.01 (0.22)	C17-C1-C19-N2	5.70 (4.55)
C7-C9-C10-C5	24.75 (0.22)	C23-C17-C22-N3	176.42 (4.94)
C8-C9-C10-C5	-37.81 (0.21)	C16-C17-C22-N3	-61.77 (5.04)
C6-C5-C10-C11	-158.92 (0.17)	C1-C17-C22-N3	58.71 (5.05)
C4-C5-C10-C11	-51.83 (0.18)	C22-C17-C23-N4	-153.38 (11.16)
C6-C5-C10-C9	-46.19 (0.21)	C16-C17-C23-N4	84.88 (11.23)
C4-C5-C10-C9	60.90 (0.18)	C1-C17-C23-N4	-34.18 (11.28)
C9-C10-C11-C12	125.11 (0.23)		
C5-C10-C11-C12	-133.00 (0.22)		
C9-C10-C11-C3	-64.80 (0.21)		
C5-C10-C11-C3	37.09 (0.20)		

2.6 Kristallographische Daten von 2-Oxo-1,2,3,4,5,6,7,8,8a,10a-decahydro-9,9,10,10-phenanthrentetra-carbonitril (56)

Crystal data

audit creation method	SHELXL
chemical formula sum	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O
chemical formula weight	304.35
symmetry cell setting	triclinic
symmetry space group name H-M	P-1
cell length a	8.844(2)
cell length b	9.0597(15)
cell length c	11.277(2)
cell angle alpha	98.066(14)
cell angle beta	96.937(15)
cell angle gamma	115.342(14)
cell volume	791.8(2)
cell formula units Z	2
cell measurement temperature	293(2)
cell measurement reflns used	23
cell measurement theta min	9
cell measurement theta max	18
exptl crystal description	plate
exptl crystal colour	colourless
exptl crystal size max	0.53
exptl crystal size mid	0.47
exptl crystal size min	0.13
exptl crystal density meas	?
exptl crystal density diffrn	1.276
exptl crystal density method	?
exptl crystal F 000	320
exptl absorpt coefficient mu	0.083
exptl absorpt correction type	'semi-empirical by psi-scans'
exptl absorpt correction T min	0.9029
exptl absorpt correction T max	0.9978

Exptl special details

```

diffrn ambient temperature      293(2)
diffrn radiation wavelength    0.71073
diffrn radiation type          MoK\alpha
diffrn radiation source        'fine-focus sealed tube'
diffrn radiation monochromator graphite
diffrn measurement device      Nonius MACH3
diffrn measurement method      \omega-2\theta-scan
diffrn standards number        3
diffrn standards interval count ?
diffrn standards interval time 7200
diffrn standards decay %       -1.2
diffrn reflns number           2663
diffrn reflns av R equivalents 0.0149
diffrn reflns av sigmaI/netI   0.0149
diffrn reflns limit h min      -10
diffrn reflns limit h max      0
diffrn reflns limit k min      -9
diffrn reflns limit k max      10
diffrn reflns limit l min      -12
diffrn reflns limit l max      12
diffrn reflns theta min        2.55
diffrn reflns theta max        23.97
reflns number total            2479
reflns number observed         2052
reflns observed criterion      >2sigma(I)

computing data collection       CAD4 (Nonius, 1977)
computing cell refinement       CAD4 (Nonius, 1977)
computing data reduction        process MOLEN (Fair, 1990)
computing structure solution    'SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)'
computing structure refinement  'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'
computing molecular graphics    ZORTEP (Zsolnai, Huttner, 1994)
computing publication material  'SHELXL-93 (Sheldrick, 1993)'

```

Refine special details

```

refine ls structure factor coef Fsqd
refine ls matrix type           full
refine ls weighting scheme
'calc w=1/[\s^2*(Fo^2)+(0.0618P)^2+0.2818P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3'
atom sites solution primary     direct
atom sites solution secondary   difmap
atom sites solution hydrogens   geom
refine ls hydrogen treatment    'riding, with 1.2 U(C) '
refine ls extinction method     none
refine ls extinction coef       ?
refine ls number reflns         2479
refine ls number parameters     220
refine ls number restraints     4
refine ls R factor all          0.0534
refine ls R factor obs          0.0428
refine ls wR factor all         0.1215
refine ls wR factor obs         0.1122
refine ls goodness of fit all   1.053
refine ls goodness of fit obs   1.079
refine ls restrained S all      1.054
refine ls restrained S obs      1.081

refine ls shift/esd max         0.000
refine ls shift/esd mean        0.000

```

Atomic coordinates and displacement parameters

ATOM	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23
U13	U12	Ueq						
O1	0.27021	0.05761	0.62848	1.00000	0.07822	0.03980	0.09128	0.00565
0.00832	0.03532	0.06837						
	0.00022	0.00018	0.00016	0.00000	0.00108	0.00081	0.00120	0.00076
0.00089	0.00079	0.00048						
N1	0.30143	0.72273	0.46466	1.00000	0.09762	0.07176	0.04029	0.01068
0.00551	0.04561	0.06817						
	0.00029	0.00026	0.00017	0.00000	0.00156	0.00131	0.00112	0.00090
0.00099	0.00119	0.00056						
N2	0.63816	1.08404	0.79076	1.00000	0.05340	0.04003	0.06604	0.00471
0.00975	0.00603	0.05962						
	0.00023	0.00022	0.00017	0.00000	0.00108	0.00103	0.00117	0.00085
0.00090	0.00091	0.00050						

D. Anhang

N3	0.56579	0.70502	0.96619	1.00000	0.07389	0.05405	0.04175	0.00109	-
0.00565	0.02960	0.05896							
	0.00025	0.00022	0.00016	0.00000	0.00126	0.00109	0.00106	0.00080	
0.00090	0.00095	0.00050							
N4	0.71218	0.70975	0.62051	1.00000	0.05124	0.05989	0.06861	0.01695	
0.02327	0.02703	0.05784							
	0.00023	0.00023	0.00018	0.00000	0.00105	0.00114	0.00119	0.00092	
0.00094	0.00090	0.00048							
C1	0.23815	0.17219	0.65692	1.00000	0.06171	0.03092	0.05328	0.00820	
0.01249	0.02501	0.04716							
	0.00027	0.00023	0.00018	0.00000	0.00125	0.00097	0.00116	0.00082	
0.00095	0.00092	0.00049							
C2	0.05714	0.15019	0.63742	0.86441	0.04827	0.02805	0.05812	-0.00159	
0.00625	0.01056	0.04887							
	0.00030	0.00027	0.00030	0.00818	0.00143	0.00116	0.00203	0.00107	
0.00121	0.00098	0.00093							
H2A	0.02536	0.16457	0.55604	0.86441	0.05865				
	0.00030	0.00027	0.00030	0.00818	0.00000				
H2B	-0.01967	0.03761	0.64301	0.86441	0.05865				
	0.00030	0.00027	0.00030	0.00818	0.00000				
C2A	0.09472	0.14465	0.72596	0.13559	0.05501	0.04514	0.07091	0.01505	
0.00872	0.02210	0.05732							
	0.00201	0.00175	0.00199	0.00818	0.01011	0.00913	0.01559	0.00837	
0.00920	0.00767	0.00628							
H2A1	-0.00155	0.03731	0.68783	0.13559	0.06878				
	0.00201	0.00175	0.00199	0.00818	0.00000				
H2A2	0.13292	0.14012	0.80909	0.13559	0.06878				
	0.00201	0.00175	0.00199	0.00818	0.00000				
C3	0.03816	0.27284	0.72962	1.00000	0.04700	0.03424	0.08858	0.00700	
0.02069	0.01455	0.05802							
	0.00027	0.00024	0.00023	0.00000	0.00116	0.00106	0.00164	0.00102	
0.00111	0.00091	0.00058							
H3A	0.06388	0.25367	0.81046	1.00000	0.06963				
	0.00027	0.00024	0.00023	0.00000	0.00000				
H3B	-0.07971	0.25390	0.71445	1.00000	0.06963				
	0.00027	0.00024	0.00023	0.00000	0.00000				
C4	0.15272	0.45230	0.72762	1.00000	0.03191	0.03024	0.03795	0.00212	
0.00084	0.01158	0.03542							
	0.00021	0.00021	0.00016	0.00000	0.00089	0.00088	0.00093	0.00071	
0.00071	0.00073	0.00041							
C5	0.11486	0.57738	0.76151	1.00000	0.03133	0.03264	0.03456	0.00143	
0.00025	0.01295	0.03463							
	0.00021	0.00021	0.00015	0.00000	0.00087	0.00090	0.00089	0.00070	
0.00070	0.00073	0.00040							
C6	-0.04694	0.55528	0.80480	1.00000	0.03652	0.04175	0.06042	0.00512	
0.00973	0.01758	0.04692							
	0.00024	0.00024	0.00019	0.00000	0.00098	0.00104	0.00124	0.00090	
0.00088	0.00084	0.00048							
H6A	-0.10882	0.44082	0.81360	1.00000	0.05630				
	0.00024	0.00024	0.00019	0.00000	0.00000				
H6B	-0.11888	0.57526	0.74363	1.00000	0.05630				
	0.00024	0.00024	0.00019	0.00000	0.00000				
C7	-0.01115	0.67379	0.92667	1.00000	0.05084	0.06014	0.06069	0.00889	
0.02262	0.02946	0.05502							
	0.00027	0.00027	0.00020	0.00000	0.00118	0.00130	0.00131	0.00103	
0.00101	0.00105	0.00054							
H7A	-0.11853	0.66210	0.94723	1.00000	0.06602				
	0.00027	0.00027	0.00020	0.00000	0.00000				
H7B	0.04658	0.64339	0.99044	1.00000	0.06602				
	0.00027	0.00027	0.00020	0.00000	0.00000				
C8	0.09777	0.85308	0.92184	1.00000	0.05851	0.05223	0.05309	-0.00352	
0.01255	0.03072	0.05405							

D. Anhang

0.00098	0.00027 0.00103	0.00026 0.00053	0.00020	0.00000	0.00125	0.00120	0.00119	0.00093
H8A	0.12360 0.00027	0.92399 0.00026	1.00185 0.00020	1.00000 0.00000	0.06485 0.00000			
H8B	0.03516 0.00027	0.88750 0.00026	0.86443 0.00020	1.00000 0.00000	0.06485 0.00000			
C9 0.00918	0.26334 0.01803	0.87479 0.04700	0.88278	1.00000	0.05041	0.03711	0.04623	-0.00682
0.00087	0.00025 0.00087	0.00024 0.00048	0.00018	0.00000	0.00111	0.00100	0.00109	0.00082
H9A	0.33039 0.00025	0.84881 0.00024	0.94338 0.00018	1.00000 0.00000	0.05640 0.00000			
H9B	0.32959 0.00025	0.99003 0.00024	0.87720 0.00018	1.00000 0.00000	0.05640 0.00000			
C10 0.00461	0.22435 0.01793	0.75863 0.03491	0.75819	1.00000	0.03813	0.03138	0.03542	0.00282
0.00072	0.00022 0.00076	0.00021 0.00040	0.00015	0.00000	0.00093	0.00088	0.00090	0.00070
H10	0.15377 0.00022	0.78819 0.00021	0.70183 0.00015	1.00000 0.00000	0.04189 0.00000			
C11 0.00381	0.38521 0.01317	0.78581 0.03430	0.70314	1.00000	0.03884	0.02710	0.03269	0.00215
0.00071	0.00022 0.00073	0.00020 0.00040	0.00015	0.00000	0.00093	0.00084	0.00088	0.00067
C12 0.00416	0.45634 0.01441	0.65854 0.03363	0.73175	1.00000	0.03484	0.03094	0.03252	0.00278
0.00070	0.00021 0.00074	0.00020 0.00040	0.00015	0.00000	0.00090	0.00088	0.00088	0.00068
C13 0.00233	0.31451 0.01405	0.47701 0.03184	0.68167	1.00000	0.03678	0.02700	0.02832	0.00041
0.00067	0.00021 0.00073	0.00019 0.00038	0.00015	0.00000	0.00091	0.00084	0.00081	0.00065
H13	0.28757 0.00021	0.46089 0.00019	0.59250 0.00015	1.00000 0.00000	0.03820 0.00000			
C14 0.00722	0.37516 0.02198	0.34811 0.04189	0.70962	1.00000	0.04541	0.03525	0.04735	0.00542
0.00084	0.00024 0.00084	0.00022 0.00044	0.00018	0.00000	0.00104	0.00096	0.00105	0.00080
H14A	0.47578 0.00024	0.36624 0.00022	0.67561 0.00018	1.00000 0.00000	0.05026 0.00000			
H14B	0.40662 0.00024	0.36308 0.00022	0.79748 0.00018	1.00000 0.00000	0.05026 0.00000			
C15 0.00729	0.33856 0.02287	0.75470 0.04142	0.56800	1.00000	0.05138	0.03751	0.03784	0.00787
0.00083	0.00024 0.00086	0.00022 0.00044	0.00017	0.00000	0.00111	0.00099	0.00110	0.00078
C16 0.00899	0.52588 0.01414	0.95734 0.04058	0.74926	1.00000	0.04235	0.03188	0.04430	0.00708
0.00083	0.00024 0.00090	0.00023 0.00044	0.00017	0.00000	0.00104	0.00099	0.00101	0.00079
C17 0.00074	0.51689 0.01487	0.68716 0.03876	0.86497	1.00000	0.04065	0.03130	0.03885	0.00176
0.00080	0.00022 0.00078	0.00021 0.00043	0.00017	0.00000	0.00100	0.00093	0.00106	0.00074
C18 0.00660	0.60362 0.01693	0.68770 0.04017	0.67159	1.00000	0.03886	0.03545	0.04493	0.00593
0.00086	0.00024 0.00080	0.00022 0.00043	0.00017	0.00000	0.00101	0.00095	0.00104	0.00079

Bond lengths and angles

O1 - Distance Angles
C1 1.201 (0.002)
O1 -

N1 - C15	Distance 1.132 (0.002) N1 -	Angles			
N2 - C16	Distance 1.133 (0.002) N2 -	Angles			
N3 - C17	Distance 1.134 (0.002) N3 -	Angles			
N4 - C18	Distance 1.138 (0.002) N4 -	Angles			
C1 - O1 C14 C2 C2A	Distance 1.201 (0.002) 1.506 (0.003) 1.510 (0.003) 1.516 (0.012)	Angles			
	C1 -	O1 C14 C2	122.50 (0.19) 121.94 (0.19) 115.52 (0.16) 118.09 (0.49) 106.63 (0.69) 39.73 (0.76)		
C2 - C3 C1	Distance 1.491 (0.003) 1.510 (0.003)	Angles			
	C2 -	C3	111.52 (0.20)		
C2A - C3 C1	Distance 1.446 (0.011) 1.516 (0.012)	Angles			
	C2A -	C3	113.73 (0.87)		
C3 - C2A C2 C4	Distance 1.446 (0.011) 1.491 (0.003) 1.509 (0.003)	Angles			
	C3 -	C2A C2	40.98 (0.81) 123.79 (0.57) 113.22 (0.18)		
C4 - C5 C3 C13	Distance 1.333 (0.002) 1.509 (0.003) 1.518 (0.002)	Angles			
	C4 -	C5 C3	123.33 (0.17) 123.01 (0.15) 113.66 (0.15)		
C5 - C4 C6 C10	Distance 1.333 (0.002) 1.509 (0.003) 1.517 (0.002)	Angles			
	C5 -	C4 C6	123.95 (0.16) 125.00 (0.16) 111.03 (0.14)		
C6 - C5 C7	Distance 1.509 (0.003) 1.527 (0.003)	Angles			
	C6 -	C5	112.23 (0.15)		
C7 - C8 C6	Distance 1.506 (0.003) 1.527 (0.003)	Angles			
	C7 -	C8	111.65 (0.18)		
C8 - C7 C9	Distance 1.506 (0.003) 1.520 (0.003)	Angles			
	C8 -	C7	110.93 (0.17)		
C9 - C8 C10	Distance 1.520 (0.003) 1.535 (0.002)	Angles			
	C9 -	C8	110.03 (0.16)		
C10 - C5 C9 C11	Distance 1.517 (0.002) 1.535 (0.002) 1.558 (0.002)	Angles			
	C10 -	C5 C9	111.40 (0.15) 113.09 (0.13) 113.98 (0.14)		
C11 -	Distance	Angles			

C16	1.482 (0.002)				
C15	1.483 (0.002)	108.89 (0.15)			
C10	1.558 (0.002)	112.24 (0.14)	109.31 (0.14)		
C12	1.583 (0.002)	107.88 (0.14)	106.22 (0.14)	112.08 (0.13)	
	C11 -	C16	C15	C10	
C12 -	Distance	Angles			
C17	1.479 (0.002)				
C18	1.482 (0.003)	108.12 (0.14)			
C13	1.549 (0.002)	110.41 (0.14)	109.76 (0.14)		
C11	1.583 (0.002)	110.33 (0.14)	108.56 (0.14)	109.63 (0.13)	
	C12 -	C17	C18	C13	
C13 -	Distance	Angles			
C4	1.518 (0.002)				
C14	1.533 (0.002)	112.52 (0.14)			
C12	1.549 (0.002)	110.56 (0.13)	111.88 (0.14)		
	C13 -	C4	C14		
C14 -	Distance	Angles			
C1	1.506 (0.003)				
C13	1.533 (0.002)	111.38 (0.15)			
	C14 -	C1			
C15 -	Distance	Angles			
N1	1.132 (0.002)				
C11	1.483 (0.002)	176.49 (0.20)			
	C15 -	N1			
C16 -	Distance	Angles			
N2	1.133 (0.002)				
C11	1.482 (0.002)	174.98 (0.20)			
	C16 -	N2			
C17 -	Distance	Angles			
N3	1.134 (0.002)				
C12	1.479 (0.002)	177.42 (0.19)			
	C17 -	N3			
C18 -	Distance	Angles			
N4	1.138 (0.002)				
C12	1.482 (0.003)	176.83 (0.19)			
	C18 -	N4			

Selected torsion angles

O1-C1-C2-C3	151.15 (0.22)	C15-C11-C12-C13	-61.78 (0.17)
C14-C1-C2-C3	-31.14 (0.30)	C10-C11-C12-C13	57.53 (0.17)
C2A-C1-C2-C3	54.37 (0.80)	C5-C4-C13-C14	150.93 (0.17)
O1-C1-C2A-C3	-165.60 (0.92)	C3-C4-C13-C14	-29.84 (0.21)
C14-C1-C2A-C3	51.74 (1.55)	C5-C4-C13-C12	25.03 (0.22)
C2-C1-C2A-C3	-58.39 (1.01)	C3-C4-C13-C12	-155.74 (0.16)
C1-C2A-C3-C2	57.25 (1.01)	C17-C12-C13-C4	69.39 (0.17)
C1-C2A-C3-C4	-30.06 (1.91)	C18-C12-C13-C4	-171.52 (0.13)
C1-C2-C3-C2A	-56.22 (0.84)	C11-C12-C13-C4	-52.36 (0.17)
C1-C2-C3-C4	59.17 (0.29)	C17-C12-C13-C14	-56.87 (0.19)
C2A-C3-C4-C5	-162.45 (1.06)	C18-C12-C13-C14	62.22 (0.18)
C2-C3-C4-C5	152.09 (0.21)	C11-C12-C13-C14	-178.62 (0.13)
C2A-C3-C4-C13	18.33 (1.09)	O1-C1-C14-C13	152.87 (0.19)
C2-C3-C4-C13	-27.13 (0.26)	C2-C1-C14-C13	-24.83 (0.26)
C3-C4-C5-C6	-0.56 (0.29)	C2A-C1-C14-C13	-66.51 (0.75)
C13-C4-C5-C6	178.58 (0.16)	C4-C13-C14-C1	56.68 (0.20)
C3-C4-C5-C10	-178.55 (0.17)	C12-C13-C14-C1	-178.13 (0.15)
C13-C4-C5-C10	0.60 (0.27)	C16-C11-C15-N1	144.45 (3.56)
C4-C5-C6-C7	128.42 (0.20)	C10-C11-C15-N1	-92.61 (3.60)
C10-C5-C6-C7	-53.35 (0.21)	C12-C11-C15-N1	28.50 (3.64)
C5-C6-C7-C8	54.00 (0.23)	C15-C11-C16-N2	-143.36 (2.28)
C6-C7-C8-C9	-55.75 (0.24)	C10-C11-C16-N2	95.47 (2.31)
C7-C8-C9-C10	57.14 (0.23)	C12-C11-C16-N2	-28.49 (2.36)
C4-C5-C10-C9	-126.59 (0.19)	C18-C12-C17-N3	-52.73 (4.36)
C6-C5-C10-C9	55.21 (0.19)	C13-C12-C17-N3	67.36 (4.36)
C4-C5-C10-C11	3.33 (0.24)	C11-C12-C17-N3	-171.31 (4.29)
C6-C5-C10-C11	-174.88 (0.14)	C17-C12-C18-N4	-169.77 (3.41)
C8-C9-C10-C5	-57.09 (0.21)	C13-C12-C18-N4	69.74 (3.47)
C8-C9-C10-C11	173.46 (0.16)	C11-C12-C18-N4	-50.07 (3.48)
C5-C10-C11-C16	-153.89 (0.14)		
C9-C10-C11-C16	-25.30 (0.21)		
C5-C10-C11-C15	85.18 (0.17)		
C9-C10-C11-C15	-146.22 (0.16)		
C5-C10-C11-C12	-32.31 (0.19)		
C9-C10-C11-C12	96.29 (0.17)		
C16-C11-C12-C17	59.79 (0.18)		

C15-C11-C12-C17	176.42 (0.14)
C10-C11-C12-C17	-64.27 (0.17)
C16-C11-C12-C18	-58.52 (0.17)
C15-C11-C12-C18	58.11 (0.17)
C10-C11-C12-C18	177.42 (0.13)
C16-C11-C12-C13	-178.41 (0.14)

2.7 Kristallographische Daten von 4-Methyl-2-((2,4,6-trimethylphenyl)sulfanyl)-1,1'-biphenyl (841)

Crystal data

Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.36 x 0.18 x 0.15 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	Z = 4 a = 8.4242(7) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 26.367(3) Å $\beta = 104.634(6)^\circ$. c = 8.3520(7) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	1795.0(3) Å ³
Cell determination	13354 peaks with Theta 1.5 to 26°.
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₂ S
Formula weight	318.46
Density (calculated)	1.178 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.178 mm ⁻¹
F(000)	680

Data collection

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.54 to 25.00°.
Index ranges	-10<=h<=10, -31<=k<=31, -9<=l<=9
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement

Reflections collected	11217
Independent reflections	3139 [R(int) = 0.0463]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Observed reflections	2355 [I>2sigma(I)]
Reflections used for refinement	3139
Extinction coefficient	X = 0.016(3)
Absorption correction	None
Largest diff. peak and hole	0.160 and -0.192 e.Å ⁻³
Solution	Direct methods (SIR-92)
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	Located, refined ; Me ideal. rot. (disord.) groups
Programs used	SIR-92 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) SHELXTL, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	3139 / 0 / 259
Goodness-of-fit on F ²	1.034
R index (all data)	wR2 = 0.1020
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0404

Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å²). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uⁱ_j tensor.

x	y	z	U(eq)	Occupancy
---	---	---	-------	-----------

D. Anhang

C1	0.0284 (2)	0.11768 (7)	0.6199 (2)	0.0378 (4)	1
C2	-0.1000 (2)	0.08320 (7)	0.5584 (2)	0.0377 (4)	1
C3	-0.1419 (2)	0.04974 (7)	0.6709 (3)	0.0427 (5)	1
C4	-0.0662 (3)	0.05139 (8)	0.8375 (3)	0.0454 (5)	1
C5	0.0576 (3)	0.08608 (7)	0.8992 (2)	0.0440 (5)	1
C6	0.1046 (3)	0.11850 (8)	0.7887 (2)	0.0427 (5)	1
C7	-0.1960 (2)	0.08184 (7)	0.3825 (2)	0.0398 (4)	1
C8	-0.2205 (3)	0.03614 (8)	0.2953 (3)	0.0464 (5)	1
C9	-0.3191 (3)	0.03434 (9)	0.1343 (3)	0.0555 (6)	1
C10	-0.3926 (3)	0.07763 (10)	0.0584 (3)	0.0594 (6)	1
C11	-0.3694 (3)	0.12321 (9)	0.1436 (3)	0.0558 (6)	1
C12	-0.2719 (2)	0.12521 (8)	0.3045 (3)	0.0457 (5)	1
C13	0.2921 (2)	0.17693 (7)	0.5919 (2)	0.0388 (4)	1
C14	0.4220 (2)	0.14274 (7)	0.6042 (2)	0.0416 (4)	1
C15	0.5781 (3)	0.15763 (8)	0.6926 (3)	0.0463 (5)	1
C16	0.6080 (2)	0.20469 (8)	0.7680 (3)	0.0485 (5)	1
C17	0.4780 (3)	0.23771 (8)	0.7528 (3)	0.0478 (5)	1
C18	0.3192 (2)	0.22514 (7)	0.6649 (2)	0.0412 (4)	1
C20	0.1387 (3)	0.08933 (9)	1.0816 (3)	0.0610 (7)	1
C21	0.3981 (3)	0.09035 (8)	0.5299 (3)	0.0560 (6)	1
C22	0.7785 (3)	0.21884 (10)	0.8662 (4)	0.0694 (8)	1
C23	0.1828 (3)	0.26296 (8)	0.6518 (3)	0.0587 (6)	1
S19	0.08977 (6)	0.15966 (2)	0.47972 (6)	0.04417 (18)	1

Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-C6	1.394 (3)
C1-C2	1.407 (3)
C1-S19	1.7802 (19)
C2-C3	1.398 (3)
C2-C7	1.487 (3)
C3-C4	1.377 (3)
C3-H3	0.97 (2)
C4-C5	1.385 (3)
C4-H4	0.99 (2)
C5-C6	1.387 (3)
C5-C20	1.506 (3)
C6-H6	0.94 (2)
C7-C12	1.390 (3)
C7-C8	1.396 (3)
C8-C9	1.391 (3)
C8-H8	0.97 (2)
C9-C10	1.375 (3)
C9-H9	1.00 (2)
C10-C11	1.385 (3)
C10-H10	0.96 (3)
C11-C12	1.387 (3)
C11-H11	1.00 (2)
C12-H12	0.95 (2)
C13-C14	1.402 (3)
C13-C18	1.403 (3)
C13-S19	1.7839 (19)
C14-C15	1.392 (3)
C14-C21	1.507 (3)
C15-C16	1.385 (3)
C15-H15	0.92 (2)
C16-C17	1.380 (3)
C16-C22	1.509 (3)
C17-C18	1.394 (3)
C17-H17	0.98 (2)
C18-C23	1.504 (3)
C20-H20A	0.9800
C20-H20B	0.9800
C20-H20C	0.9800
C20-H20D	0.9599
C20-H20E	0.9601
C20-H20F	0.9600
C21-H21A	0.9800
C21-H21B	0.9800
C21-H21C	0.9800
C22-H22A	0.9800
C22-H22B	0.9800
C22-H22C	0.9800
C22-H22D	0.9602
C22-H22E	0.9602
C22-H22F	0.9603
C23-H23D	0.9800
C23-H23E	0.9800
C23-H23F	0.9800
C6-C1-C2	119.63 (18)
C6-C1-S19	121.31 (15)
C2-C1-S19	119.06 (14)
C3-C2-C1	117.62 (17)
C3-C2-C7	118.83 (17)
C1-C2-C7	123.51 (17)
C4-C3-C2	121.91 (19)
C4-C3-H3	119.2 (13)
C2-C3-H3	118.8 (12)
C3-C4-C5	120.65 (19)
C3-C4-H4	119.2 (12)
C5-C4-H4	120.1 (12)
C4-C5-C6	118.27 (18)
C4-C5-C20	121.38 (19)
C6-C5-C20	120.35 (19)
C5-C6-C1	121.86 (19)
C5-C6-H6	121.6 (12)
C1-C6-H6	116.6 (12)
C12-C7-C8	118.40 (18)

C12-C7-C2	120.96 (18)
C8-C7-C2	120.52 (18)
C9-C8-C7	120.5 (2)
C9-C8-H8	120.0 (13)
C7-C8-H8	119.6 (13)
C10-C9-C8	120.5 (2)
C10-C9-H9	125.1 (14)
C8-C9-H9	114.5 (14)
C9-C10-C11	119.6 (2)
C9-C10-H10	120.6 (16)
C11-C10-H10	119.7 (16)
C10-C11-C12	120.2 (2)
C10-C11-H11	120.5 (14)
C12-C11-H11	119.3 (14)
C11-C12-C7	120.8 (2)
C11-C12-H12	115.7 (12)
C7-C12-H12	123.5 (12)
C14-C13-C18	120.82 (17)
C14-C13-S19	119.93 (14)
C18-C13-S19	119.24 (15)
C15-C14-C13	118.24 (18)
C15-C14-C21	119.13 (19)
C13-C14-C21	122.61 (18)
C16-C15-C14	122.2 (2)
C16-C15-H15	118.5 (14)
C14-C15-H15	119.3 (14)
C17-C16-C15	118.34 (19)
C17-C16-C22	121.2 (2)
C15-C16-C22	120.5 (2)
C16-C17-C18	122.17 (19)
C16-C17-H17	118.4 (14)
C18-C17-H17	119.4 (13)
C17-C18-C13	118.26 (18)
C17-C18-C23	119.64 (18)
C13-C18-C23	122.10 (18)
C5-C20-H20A	109.5
C5-C20-H20B	109.5
C5-C20-H20C	109.5
C5-C20-H20D	109.5
C5-C20-H20E	109.4
H20D-C20-H20E	109.5
C5-C20-H20F	109.5
H20D-C20-H20F	109.5
H20E-C20-H20F	109.5
C14-C21-H21A	109.5
C14-C21-H21B	109.5
H21A-C21-H21B	109.5
C14-C21-H21C	109.5
H21A-C21-H21C	109.5
H21B-C21-H21C	109.5
C16-C22-H22A	109.5
C16-C22-H22B	109.5
C16-C22-H22C	109.5
C16-C22-H22D	109.5
C16-C22-H22E	109.5
H22D-C22-H22E	109.4
C16-C22-H22F	109.5
H22D-C22-H22F	109.4
H22E-C22-H22F	109.4
C18-C23-H23D	109.5
C18-C23-H23E	109.5
H23D-C23-H23E	109.5
C18-C23-H23F	109.5
H23D-C23-H23F	109.5
H23E-C23-H23F	109.5
C1-S19-C13	102.18 (9)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:	

Anisotropic displacement parameters (\AA^2).

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} u^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* u^{12}]$$

	u^{11}	u^{22}	u^{33}	u^{23}	u^{13}	u^{12}
C1	0.0366(10)	0.0370(9)	0.0402(10)	0.0006(8)	0.0105(8)	0.0032(8)
C2	0.0322(10)	0.0367(10)	0.0441(10)	0.0005(7)	0.0097(8)	0.0037(8)
C3	0.0379(11)	0.0370(10)	0.0524(12)	0.0057(9)	0.0099(9)	0.0013(9)
C4	0.0482(12)	0.0417(11)	0.0494(12)	0.0083(9)	0.0181(9)	0.0036(9)
C5	0.0512(12)	0.0408(11)	0.0408(11)	0.0021(8)	0.0128(9)	0.0058(9)
C6	0.0436(11)	0.0441(11)	0.0392(10)	-0.0010(8)	0.0083(8)	-0.0022(9)
C7	0.0310(9)	0.0415(10)	0.0471(11)	0.0015(8)	0.0103(8)	-0.0035(8)
C8	0.0407(11)	0.0436(11)	0.0548(12)	-0.0006(9)	0.0119(9)	-0.0028(9)
C9	0.0513(13)	0.0571(13)	0.0554(13)	-0.0115(11)	0.0087(10)	-0.0099(11)
C10	0.0518(13)	0.0748(16)	0.0464(13)	-0.0003(12)	0.0031(10)	-0.0100(12)
C11	0.0460(12)	0.0583(13)	0.0567(13)	0.0088(11)	0.0011(10)	-0.0026(10)
C12	0.0416(11)	0.0430(11)	0.0492(12)	0.0027(9)	0.0051(9)	-0.0008(9)
C13	0.0364(10)	0.0415(10)	0.0368(9)	0.0040(8)	0.0060(8)	-0.0025(8)
C14	0.0421(11)	0.0382(10)	0.0441(11)	0.0015(8)	0.0105(8)	-0.0008(8)
C15	0.0367(10)	0.0447(11)	0.0562(12)	0.0018(9)	0.0094(9)	0.0060(9)
C16	0.0373(11)	0.0483(12)	0.0565(12)	0.0020(9)	0.0054(9)	-0.0035(9)
C17	0.0442(12)	0.0404(11)	0.0556(13)	-0.0045(9)	0.0068(9)	-0.0043(9)
C18	0.0382(10)	0.0406(10)	0.0440(10)	0.0019(8)	0.0090(8)	0.0013(8)
C20	0.0843(18)	0.0590(14)	0.0387(12)	0.0012(9)	0.0135(11)	-0.0079(12)
C21	0.0568(14)	0.0440(12)	0.0643(14)	-0.0096(10)	0.0097(11)	0.0004(10)
C22	0.0413(13)	0.0677(16)	0.0905(19)	-0.0053(13)	0.0005(13)	-0.0087(11)
C23	0.0498(13)	0.0520(13)	0.0704(15)	-0.0077(11)	0.0081(11)	0.0106(11)
S19	0.0373(3)	0.0524(3)	0.0394(3)	0.0068(2)	0.00346(19)	-0.0080(2)

Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	U(eq)	Occupancy
H20A	0.2105	0.1191	1.1032	0.063(6)	0.54(2)
H20B	0.2038	0.0587	1.1168	0.063(6)	0.54(2)
H20C	0.0545	0.0923	1.1434	0.063(6)	0.54(2)
H20D	0.1028	0.0615	1.1379	0.063(6)	0.46(2)
H20E	0.1093	0.1208	1.1245	0.063(6)	0.46(2)
H20F	0.2556	0.0878	1.0986	0.063(6)	0.46(2)
H21A	0.3347	0.0926	0.4143	0.140(8)	1
H21B	0.3389	0.0693	0.5923	0.140(8)	1
H21C	0.5053	0.0751	0.5348	0.140(8)	1
H22A	0.8429	0.1880	0.9002	0.083(8)	0.59(3)
H22B	0.7715	0.2381	0.9645	0.083(8)	0.59(3)
H22C	0.8317	0.2396	0.7975	0.083(8)	0.59(3)
H22D	0.7877	0.2551	0.8745	0.083(8)	0.41(3)
H22E	0.8576	0.2060	0.8114	0.083(8)	0.41(3)
H22F	0.7987	0.2045	0.9751	0.083(8)	0.41(3)
H23D	0.2215	0.2912	0.7280	0.088(5)	1
H23E	0.0895	0.2465	0.6808	0.088(5)	1
H23F	0.1484	0.2758	0.5383	0.088(5)	1
H3	-0.231(3)	0.0260(8)	0.631(3)	0.050(6)	1
H4	-0.104(3)	0.0284(8)	0.914(3)	0.050(6)	1
H6	0.188(3)	0.1426(8)	0.824(2)	0.045(6)	1
H8	-0.166(3)	0.0057(8)	0.347(3)	0.049(6)	1
H9	-0.330(3)	-0.0002(9)	0.083(3)	0.064(7)	1
H10	-0.458(3)	0.0767(10)	-0.053(3)	0.072(7)	1
H11	-0.423(3)	0.1549(9)	0.090(3)	0.074(7)	1
H12	-0.259(3)	0.1578(8)	0.354(2)	0.046(6)	1
H15	0.664(3)	0.1355(9)	0.703(3)	0.058(7)	1
H17	0.499(3)	0.2712(9)	0.804(3)	0.055(6)	1

Torsion angles [°]

C6-C1-C2-C3	-2.1 (3)
S19-C1-C2-C3	178.11 (14)
C6-C1-C2-C7	175.76 (18)
S19-C1-C2-C7	-4.0 (2)
C1-C2-C3-C4	2.7 (3)
C7-C2-C3-C4	-175.22 (18)
C2-C3-C4-C5	-1.3 (3)
C3-C4-C5-C6	-0.9 (3)
C3-C4-C5-C20	178.4 (2)
C4-C5-C6-C1	1.5 (3)
C20-C5-C6-C1	-177.8 (2)
C2-C1-C6-C5	0.0 (3)
S19-C1-C6-C5	179.83 (16)
C3-C2-C7-C12	124.2 (2)
C1-C2-C7-C12	-53.6 (3)
C3-C2-C7-C8	-51.7 (3)
C1-C2-C7-C8	130.5 (2)
C12-C7-C8-C9	-0.1 (3)
C2-C7-C8-C9	175.82 (19)
C7-C8-C9-C10	0.5 (4)
C8-C9-C10-C11	-0.6 (4)
C9-C10-C11-C12	0.2 (4)
C10-C11-C12-C7	0.1 (4)
C8-C7-C12-C11	-0.2 (3)
C2-C7-C12-C11	-176.1 (2)
C18-C13-C14-C15	0.9 (3)
S19-C13-C14-C15	179.94 (15)
C18-C13-C14-C21	179.09 (19)
S19-C13-C14-C21	-1.8 (3)
C13-C14-C15-C16	0.1 (3)
C21-C14-C15-C16	-178.2 (2)
C14-C15-C16-C17	-0.5 (3)
C14-C15-C16-C22	178.5 (2)
C15-C16-C17-C18	0.0 (3)
C22-C16-C17-C18	-179.0 (2)
C16-C17-C18-C13	0.9 (3)
C16-C17-C18-C23	-179.5 (2)
C14-C13-C18-C17	-1.3 (3)
S19-C13-C18-C17	179.61 (16)
C14-C13-C18-C23	179.10 (19)
S19-C13-C18-C23	0.0 (3)
C6-C1-S19-C13	21.05 (18)
C2-C1-S19-C13	-159.15 (15)
C14-C13-S19-C1	76.20 (17)
C18-C13-S19-C1	-104.71 (16)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms

3 Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1 K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH: Weinheim, 1990, S. 602.
- 2 J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 773.
- 3 W. Carruthers in *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*; Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus; Pergamon: Oxford, 1990.
- 4 F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie*, VCH: Weinheim, 1995, S. 602.
- 5 (a) J. Sauer, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 233. (b) E. Ciganik, *Org. React.* **1984**, 32, 1. (c) A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 183. (d) M. Murakami, M. Ubukata, K. Itami, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2362.
- 6 Bezüglich des Mechanismus von Übergangsmetall-katalysierten Cycloadditionen siehe: M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 49.
- 7 (a) A. Carbonaro, A. Greco, G. Dell'Astra, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3948. (b) J. P. Genet, J. Ficini, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 17, 1499. (c) H. tom Dieck, R. Diercks, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 801. (d) H. tom Dieck, R. Diercks, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1138. (e) R. Bakhtiar, J. J. Drader, D. B. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8304. (f) S. R. Gilbertson, X. Zhao, D. P. Dawson, K. L. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8517.
- 8 (a) I. Matsuda, M. Shibata, S. Sato, Y. Izumi, *Tetrahedron* **1987**, 28, 3361. (b) R. S. Jolly, G. Luedtke, D. Sheehan, T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4965. (c) R. Z. Dolor, P. Vogel, *J. Mol. Catal.* **1990**, 60, 59. (d) L. McKinstry, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1994**, 50, 6145. (e) P. A. Wender, T. E. Jenkins, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1843. (f) S. R. Gilbertson, G. S. Hoge, D. G. Genov, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10077. (g) S.-J. Paik, S. U. Son, Y. K. Chung, *Org. Lett.* **1999**, 1, 2045. (h) Ref. 5 d).
- 9 P. J. Garratt, M. Wyatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 251. (b) P. A. Wender, T. E. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6432. (c) P. A. Wender, T. E. Smith, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2962. (d) I. Suisse, H. Bricout, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 413. (e) M. ElAmrani, I. Suisse, N. Knouzi, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5011. (f) P. A. Wender, T. E. Smith, *Tetrahedron* **1998**, 54, 1255.
- 10 (a) P. Grenouillet, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 542. (b) T. Mandai, S. Suzuki, A. Ikawa, T. Murakami, M. Kawada, J. Tsuji, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 7687. (c) J. Inanaga, Y. Sugimoto, T. Hanamoto, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7035.
- 11 K. March, H. Antropiusova, L. Petrusova, F. Turecek, V. Hanus, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 331.
- 12 Bezüglich thermischen- und Nickel-katalysierten- Homo-Diels-Alder-Reaktionen siehe: M. Lautens, L. G. Edwards, W. Tam, A. J. Lough, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10276 und darin zitierte Referenzen.
- 13 (a) J. E. Lyons, H. K. Myers, A. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 636. (b) J. E. Lyons, H. K. Myers, A. Schneider, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 638. (c) J. E. Lyons, H. K. Myers, A. Schneider, *Ann. NY Acad. Sci.* **1980**, 333, 273.
- 14 (a) M. Lautens, C. M. Crudden, *Organometallics* **1989**, 8, 2733. (b) M. Lautens, L. G. Edwards, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 6831. (c) M. Lautens, W. Tam, L. G. Edwards, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 8. (d) M. Lautens, W. Tam, J. C. Lautens, L. G. Edwards, C. M. Crudden, A. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6863. (e) L. G. Edwards, M. Lautens, A. J. Lough, *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, 27, 471.
- 15 I.-F. Duan, C.-H. Cheng, J.-S. Shaw, S.-S. Cheng, K. F. Liou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1347.
- 16 P. Binger, S. Albus, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, C6.
- 17 (a) M. Lautens, J. C. Lautens, A. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5627. (b) H. Brunner, M. Muschiol, F. Prester, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 680. (c) H. Brunner, F. Prester, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 401. (d) G. Buono, O. Pardigon, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1977. (e) O. Pardigon, A. Tenaglia, G. Buono, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1868. (f) H. Brunner, A. Reimer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, 134, 307. (g) H. Brunner, A. Reimer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1997**, 106, 267.
- 18 G. Hilt, F.-X. du Mesnil, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6756.
- 19 G. Hilt, T. J. Korn, K. I. Smolko, *Synlett* **2003**, 241.
- 20 Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, E. Lindner, A. Bosamle in *Inorganic Synthesis, Vol. 26*; Hrsg. H. D. Kaesz; Wiley: New York, 1989, S. 190.
- 21 G. Hilt, K. I. Smolko, B. V. Lotsch, *Synlett* **2002**, 1081.
- 22 G. Hilt, K. I. Smolko, *Synthesis* **2002**, 686.
- 23 Y. Chen, R. Kiattansakul, B. Ma, J. K. Snyder, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6932.
- 24 G. Hilt, T. J. Korn, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2783.
- 25 (a) G. Hilt, K. I. Smolko, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2901. (b) F. Schmidt, *Diplomarbeit*, Philipps-Universität: Marburg **2003**.

- 26 T. J. Korn, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität: München **2002**.
- 27 Zu einem Review über Tandem- und Domino-Diels-Alder-Reaktionen siehe: J. D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167.
- 28 J. Winkler, S. Kim, K. Condroski, A. Asensio, K. Houk, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6879.
- 29 M. Visnick, M. Battiste, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1621.
- 30 M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, R. W. Hoffmann, I. Denne, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4169.
- 31 (a) S. Lüers, *Diplomarbeit*, Ludwig-Maximilians-Universität: München **2001**. (b) G. Hilt, F.-X. du Mesnil, S. Lüers, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 408. (c) G. Hilt, S. Lüers, *Synthesis* **2002**, 609.
- 32 G. Hilt, S. Lüers, K. Harms, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 624.
- 33 C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Mellville, L. M. Petrovich, J. A. Cavney, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
- 34 G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5; Hrg.: R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell; Pergamon: Toronto, 1982, Kap. 34.
- 35 (a) H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1024. (b) J. M. Takacs, L. G. Anderson, G. V. Bindu Madhavan, M. W. Creswell, F. L. Seely, W. F. Devroy, *Organometallics* **1986**, *5*, 2395. (c) K. S. Feldman, K. C. Grega, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 251. (d) G. J. Balaich, J. E. Hill, S. A. Waratuke, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1995**, *14*, 656.
- 36 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale vom Isomerengemisch: δ = 3.69 (s, 3 H), 3.68 (s, 3 H), 3.66 (s, 3 H), 3.57 (s, 3 H), 2.92-0.88 (m, 17 H).
GC-MS (EI): m/z (%) = 129 (34), 143 (54), 155 (23), 169 (59), 184 (52), 229 (22), 244 (100, M⁺).
- 37 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale vom Hauptisomer: δ = 7.66-7.59 (m, 2 H), 7.35-7.14 (m, 3 H), 6.48 (d, J = 3.2 Hz, 1 H), 4.05-3.90 (m, 2 H), 3.40 (t, J = 1.2 Hz, 1 H), 2.87-2.76 (m, 1 H), 2.52-2.44 (m, 1 H), 2.33-2.26 (m, 1 H), 2.20 (ddd, J = 4.9, 1.7, 0.8 Hz, 1 H), 1.79 (d, J = 11.8 Hz, 1 H), 1.65 (dt, J = 11.8, 1.3 Hz, 1 H), 1.06 (t, J = 7.1 Hz, 3 H); zusätzliches Signal vom Nebenisomer: δ = 6.52 (d, 1 H).
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Signale vom Hauptisomer: δ = 173.9 (CO₂Et), 148.9 (C_q), 136.0 (C_q), 128.7 (CH), 128.2 (2 CH), 127.0 (CH), 125.8 (2 CH), 60.3 (OCH₂), 59.1 (CH), 50.2 (CH), 50.0 (CH), 38.6 (C_q), 37.1 (CH), 36.9 (CH), 32.4 (CH₂), 14.1 (CH₃).
GC-MS (EI): m/z (%) = 193 (100), 266 (16, M⁺).
- 38 G. Hilt, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 39 F. Bohlmann, C. Zdero, W.-R. Abraham, A. Suwita, M. Grenz, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 873.
- 40 N. N. Dhaneshwar, S. S. Tavale, K. R. Acharya, T. N. Guru Row, *Acta Cryst.* **1984**, *C40*, 1914.
- 41 (a) M. Orfanopoulos, I. Smonou, *Synthetic Commun.* **1988**, *18*, 833. (b) S. D. Debenham, E. J. Toone, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 385.
- 42 G. Hilt, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 43 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale vom verunreinigten Produkt **61**: δ = 7.48-7.03 (m, 5 H), 3.52-3.28 (m, 1 H), 3.25-3.12 (m, 1 H), 2.79-2.54 (m, 3 H), 2.42-0.78 (m, 2 H), 1.77 (s, 3 H), 1.56 (s, 3 H).
GC-MS (EI): m/z (%) = 104 (98), 132 (18), 165 (22), 179 (20), 195 (51), 210 (14), 232 (10), 323 (23), 338 (100, M⁺).
- 44 Bezüglich der Reaktion zwischen Allylboran-Derivaten mit Aldehyden siehe: (a) W. R. Roush in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2; Hrg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock; Pergamon: Oxford, 1991. (b) D. S. Matteson, *Stereodirected Synthesis with Organoboranes*, Springer: Berlin, 1995.
- 45 (a) F. J. Kunz, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 920. (b) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 179. (c) H. McNab, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 345.
- 46 M. Zia-Ebrahimi, G. W. Huffman, *Synthesis* **1996**, 215.
- 47 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale vom Produktgemisch: δ = 7.36 (d, 1 H), 7.28-6.85 (m, 6 H), 5.41-5.36 (m, 1 H), 5.34-5.28 (m, 1 H), 5.06 (s, 1 H), 4.86 (s, 1 H), 4.83 (s, 1 H), 4.79 (s, 1 H), 4.20-0.90 (m, 8 H), 4.13 (d, 1 H), 3.96 (d, 1 H), 3.73 (s, 3 H), 3.71 (s, 3 H), 3.66 (s, 3 H), 3.64 (s, 3 H), 3.61 (s, 3 H), 3.57 (s, 3 H), 3.52 (s, 3 H), 3.28 (d, 1 H), 2.23 (s, 3 H), 1.84 (s, 3 H), 1.82 (s, 3 H), 1.18 (s, 3 H), 1.11 (s, 3 H), 1.07 (s, 3 H), 0.97 (s, 3 H).
- 48 ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Signale von **65k**: δ = 7.76 (s, 1 H), 7.43-7.14 (m, 5 H), 7.10 (d, 2 H), 6.82 (d, 1 H), 6.69 (d, 2 H), 6.37 (d, 1 H), 4.57 (s, 1 H), 4.07 (d, 1 H), 3.98-3.91 (m, 1 H), 3.14 (s, 1 H), 2.88-2.82 (m, 1 H), 2.33-2.18 (m, 1 H), 2.31 (s, 3 H), 1.95-0.75 (m, 7 H).
- 49 Zu einem Review über Trifluororganoborane siehe: S. Darses, J.-P. Genet, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4313.
- 50 (a) R. A. Batey, A. N. Thadani, D. V. Smil, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4289. (b) R. A. Batey, A. N. Thadani, D. V. Smil, A. J. Lough, *Synthesis*, **2000**, 990.
- 51 Bezüglich der Reaktion zwischen Allylsilan-Derivaten mit Aldehyden siehe: E. W. Colvin in *Best Synthetic Methods - Silicon Reagents in Organic Synthesis*; Hrsg.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees; Academic: London, 1988.

- 52 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale von **75**: δ = 7.36 (d, 1 H), 7.03-6.95 (m, 1 H), 6.92-6.87 (m, 1 H), 5.09-5.03 (m, 1 H), 4.80-4.75 (m, 1 H), 2.26 (s, 3 H), 2.02-1.98 (m, 3 H), 0.20 (s, 9 H).
- 53 Das System CoBr₂, PhSCH₂CH₂SPh, ZnI₂, Zink katalysiert die Diels-Alder-Reaktion zwischen Isopren und Phenylacetylen: F. Galbiati, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 54 A. J. Caffyn, K. M. Nicholas in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12*; Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson; Pergamon: Oxford, 1995.
- 55 Die Synthese von **77** erfolgte nach AAV 1. Die Reaktionszeit betrug 1 h. Nach der Filtration über wenig Kieselgel (Eluent: Pentan / Et₂O = 15 / 1) wurde **77** mit 98 % Ausbeute in einer Reinheit von mehr als 95 % als farbloses Öl erhalten. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Produkts konnte nur ein ¹H-NMR- und ein GC-MS-Spektrum aufgenommen werden.
- ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 5.51-5.42 (m, 1 H), 3.57 (t, *J* = 6.7 Hz, 2 H), 2.68-2.43 (m, 4 H), 2.21-2.05 (m, 2 H), 2.01-1.93 (m, 2 H), 1.64 (s, 6 H).
- MS (EI): *m/z* (%) = 107 (100), 121 (17), 184 (28, [M³⁵Cl]⁺), 186 (9, [M³⁷Cl]⁺).
- 56 (a) H. Meier, E. Stavridou, C. Storek, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 838. (b) J. Nakayama, S. Yamaoka, T. Takanishi, M. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6598. (c) A. Haas, H. U. Krächter, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1833. (d) K. S. Feldman, R. E. Ruckle Jr., S. M. Ensel, P. H. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7101. (e) J. Sauer, D. K. Heldmann, J. Hetzenegger, J. Krauthan, H. Sichert, J. Schuster, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2885.
- 57 (a) Y. Hayashi, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1990**, 1295. (b) K. Narasaka, Y. Hayashi, H. Shimadzu, S. Niihata, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 8869.
- 58 Bezüglich einer neuen Synthese von Alkynylphenylsulfiden siehe: L. M. Bieber, M. F. da Silva, P. H. Menezes, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 2735.
- 59 S. T. Kabanyane, D. I. MaGee, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 2758.
- 60 H. Maruyama, M. Shiozaki, S. Oido, T. Hiraoka, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4521.
- 61 D. N. Harpp, B. T. Friedlander, R. A. Smith, *Synthesis* **1979**, 181.
- 62 Methyl-1-octynylsulfid und Benzyl-1-octynylsulfid wurden in schlechten Ausbeuten (< 20 %) in Analogie zu AAV 4 hergestellt. Bezüglich der Synthese von Alkynylalkylsulfiden siehe auch: (a) M. Voets, M. Smet, W. Dehaen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1999**, 1473. (b) P. D. Woodgate, H. S. Sutherland, C. E. F. Rickard, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 206.
- 63 (a) H. Okamura, M. Miura, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 43. (b) E. Wenkert, T. W. Ferreira, E. L. Michelotti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 637. (c) H. Takei, H. Sugimura, M. Miura, H. Okamura, *Chem. Lett.* **1980**, 1209.
- 64 (a) N. Egger, R. Prewo, J. H. Prewo, L. Hoesch, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 1608. (b) T. Kauffmann, H. Ahlers, K. J. Echler, H. Schulz, H. J. Tilhard, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4496. (c) L. Di Nunno, A. Scilimati, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10965.
- 65 (a) T. Mukaiyama, S. Fukuyama, T. Kumamoto, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3787. (b) E. J. Corey, J. I. Shulman, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 777. (c) E. J. Corey, B. W. Erickson, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1724. (d) T. Mukaiyama, K. Kamio, S. Kobayashi, H. Takei, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 3723. (e) K.-H. Geiß, B. Seuring, R. Pieter, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 485. (f) A. J. Mura, G. Majetich, P. A. Grieco, T. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4437. (g) P. A. Grieco, Y. Dai, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6997.
- 66 (a) T. Takeda, Y. Kaneko, T. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3029. (b) K. Tanino, I. Kuwajima, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* **1997**, 120 & 121, 369.
- 67 G. Hilt, F. Galbiati, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 68 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale von **83o**: δ = 7.89-7.81 (m, 2 H), 7.33 (s, 1 H), 7.28 (s, 1 H), 7.08-7.02 (m, 2 H), 4.49 (s, 2 H), 3.86 (s, 3 H), 3.35 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H).
- GC-MS (EI): *m/z* (%) = 316 (100, M⁺).
- 69 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale von **83p**: δ = 7.87-7.79 (m, 2 H), 7.55-7.23 (m, 7 H), 7.06-6.98 (m, 2 H), 4.59 (s, 2 H), 4.50 (s, 2 H), 3.87 (s, 3 H), 2.33 (s, 3 H), 2.24 (s, 3 H).
- 70 G. Hilt, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 71 L. Stryer, *Biochemie*, Spektrum: Heidelberg, 1996⁴, S. 537-539, 558, 562f, 566, 641, 682, 697f, 753f, 789.
- 72 C. Benisch, S. Bethke, R. Gleiter, T. Oeser, H. Pritzkow, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2479.
- 73 Zu Reviews über Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynylsulfoniden und Alkynylsulfonen als Dienophile siehe: (a) A. W. M. Lee, W. H. Chan, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 190, 103. (b) A. W. M. Lee, W. H. Chan, H. K. Zhang, P. F. Xia, *Curr. Org. Chem.* **2003**, 7, 573.
- 74 H. Kosugi, K. Tagami, A. Takahashi, H. Kanna, H. Uda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1989**, 935.
- 75 ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): Signale von **115c**: δ = 8.18 (s, 1 H), 7.85-7.77 (m, 2 H), 7.34-7.11 (m, 5 H), 7.00-6.87 (m, 3 H), 3.94 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 2.35 (s, 3 H).

- GC-MS (EI): m/z (%) = 380 (100, M^+).
- 76 G. Hilt, unveröffentlichtes Ergebnis.
- 77 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): Signale von **126**: δ = 2.63 (t, 1 H), 2.24-2.15 (m, 1 H), 2.07-2.02 (m, 1 H), 1.78-1.63 (m, 2 H), 1.66 (s, 3 H), 1.59 (s, 3 H), 1.58-1.52 (m, 2 H), 1.17 (t, 1 H), 1.12-0.93 (m, 2 H).
GC-MS (EI): m/z (%) = 117 (100), 145 (89), 160 (92, M^+).
- 78 Reviews: (a) P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 135, 77. (b) I. Nakamura, Y. Yamamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 111.
- 79 (a) I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport; Wiley: London, 1989. (b) T. Hiyama, T. Kusumoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8; Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette; Pergamon: Oxford, 1991.
- 80 Bezüglich Beispielen für die 1,4-Hydrosilylierung von 1,3-Dienen mit verschiedenen Übergangsmetall-Katalysatoren siehe: (a) I. Shihara, W. F. Hoskyns, H. W. Post, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4000. (b) M. F. Lappert, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1272. (c) M. F. Lappert, T. A. Nile, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 425. (d) V. P. Yur'ev, I. M. Salimgareeva, O. Z. Zhebarov, G. A. Tolstikov, S. R. Rafikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, 224, 1092. (e) V. P. Yur'ev, I. M. Salimgareeva, O. Z. Zhebarov, G. A. Tolstikov, *Zh. Obshch. Khim.* **1975**, 45, 955. (f) M. Capka, J. Hetflejš, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1976**, 41, 1024. (g) V. P. Yur'ev, I. M. Salimgareeva, G. A. Tolstikov, O. Z. Zhebarov, *Zh. Obshch. Khim.* **1976**, 46, 372. (h) A. J. Cornish, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 73. (i) I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 134, C6. (j) V. Vaisarova, J. Schraml, J. Hetflejš, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1978**, 43, 265. (k) R. A. Benkeser, F. M. Merritt II, R. T. Roche, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 156, 235. (l) I. Ojima, M. Kumagai, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 359. (m) A. J. Cornish, M. F. Lappert, J. J. Macquitty, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 177, 153. (n) A. J. Cornish, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 271, 153. (o) M. Brockmann, H. tom Dieck, I. Kleinwächter, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 345. (p) I. Ojima, R. J. Donovan, N. Clos, *Organometallics* **1991**, 10, 2606. (q) C. Polizzi, A. M. Caporusso, G. Vitulli, P. Salvadori, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, C4. (q) Z. M. Michalska, B. Ostaszewski, K. Strzelec, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 19. (r) W. Abdelqader, D. Chmielewski, F.-W. Grevels, S. Özkar, N. B. Peynircioglu, *Organometallics* **1996**, 15, 604. (s) M. Gustafsson, T. Frejd, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 102.
- 81 (a) N. E. Shore in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5; Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette; Pergamon: Elmsford, NY, 1991. (b) D. B. Grotjahn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12; Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, L. S. Hege; Pergamon: Tarrytown, NY, 1995. (c) Bezüglich einer neuen Arbeit über Cyclotrimerisierungen siehe: Y. Yamamoto, J. Ishii, H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, ASAP article im Druck.
- 82 Review: K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525.
- 83 (a) L. D. Field, A. J. Ward, P. Turner, *Aust. J. Chem.* **1999**, 52, 1085. (b) P. Turek, M. Kotora, M. Hocek, I. Cisarova, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 785.
- 84 J. Yang, J. G. Verkade, *Organometallics* **2000**, 19, 893.
- 85 E. Defranq, T. Zesinger, R. Tabacchi, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 425.
- 86 L. J. Dolby, K. S. Marshall, *Organic Prep. Proced.* **1969**, 1, 229.
- 87 M. W. Anderson, B. Hidebrandt, G. Köster, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1777.
- 88 S. Kim, J. A. Lawson, D. Pratico, G. A. FritzGerald, J. Rokach, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2801.
- 89 M. Kunishima, D. Nakata, S. Tanaka, K. Hioki, S. Tani, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9927.
- 90 A. G. Nal'Kina, L. Brandma, S. F. Vasilevski, B. A. Tofimov, *Synthesis* **1996**, 589.
- 91 L. M. Shorr, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1390.
- 92 W. Reppe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1955**, 596, 55.
- 93 G. E. Jones, D. A. Kendrick, A. E. Holmes, *Organic Syntheses* **1987**, 65, 52.
- 94 O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, 490, 257.
- 95 I. Michieletto, F. Fabris, O. De Lucchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 2505.
- 96 P. J. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4658.
- 97 A. J. Ragauskas, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 2254.
- 98 H. Tanida, T. Tsuji, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 849.
- 99 A. A. Petrov, Y. I. Porfir'eva, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 748.
- 100 J. J. Eisch, M. W. Foxtan, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3520.
- 101 Y. Sasson, O. W. Webster, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1200.
- 102 G. R. Ziegler, C. A. Welch, C. E. Orzech, S. Kikkawa, S. I. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1648.
- 103 C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 2053.
- 104 T. Jeffery, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 909.
- 105 M. H. Ali, M. McDermot, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6271.

- 106 (a) T. Itoh, K. Gotoh, N. Ishikawa, T. Hamaguchi, M. Kubo, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1867. (b) Hrsg.: A. E. Blatt, *Organic Syntheses, Collec. Vol. 2*, Wiley: New York, 1943, S. 580.
- 107 H. Bock, B. Hierholzer, P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 187.
- 108 D. E. Pearson, D. Caine, L. Field, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 867.
- 109 P. G. De Benedetti, D. Iarossi, C. Menziani, V. Caiolfa, C. Frassinetti, C. Cennamo, *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 459.
- 110 (a) R. Grace, L. N. Owen, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1947. (b) K. Brand, W. Gabel, E. Rosenkranz, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 296. (c) S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1921**, *119*, 1796.
- 111 L. E. Overman, D. Matziger, E. M. O'Conner, J. D. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6081.
- 112 (a) S. Cossu, G. Delogu, D. Fabbri, P. Maglioli, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 455. (b) A. J. Ashe, J. W. Kampf, P. M. Savla, *Heteroatom Chem.* **1994**, *5*, 113.
- 113 M. Chaudhury, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 857.
- 114 W. B. Smith, C. Gonzalez, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3541.
- 115 F. T. Luo, R.-T. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5911.
- 116 M. G. Moloney, J. T. Pinhey, E. G. Roche, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1989**, 333.
- 117 A. O. King, E. Negishi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 358.
- 118 J. Tsuji, T. Sugiura, I. Minami, *Synthesis* **1987**, 603.
- 119 (a) A. J. Birch, G. Subba Rao, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 2037. (b) A. F. Thomas, W. Bucher, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 770. (c) R. M. Carman, J. K. L. Maynard, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 217. (d) K. N. Gurudutt, M. A. Pasha, B. Ravindranath, *Ind. J. Chem. Sect. B* **1985**, *24*, 820.
- 120 H. C. Brown, N. G. Bhat, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2631.
- 121 G. A. Molander, B. W. Katona, F. Machrouhi, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8416.
- 122 S. R. Abrams, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 2423.
- 123 C. Schmitz, A.-C. Rouanet-Dreyfuss, M. Tueni, J.-F. Biellmann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1817.
- 124 W. E. Truce, H. E. Hill, M. M. Boudakian, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2760.
- 125 V. Z. Latipova, Y. M. Kargin, N. M. Khusaenow, Y. V. Rydvanskii, O. G. Yakovleva, L. M. Kataeva, E. G. Kataev, *J. Gen. Chem. USSR* **1978**, *48*, 2432.
- 126 D. L. J. Clive, R. J. Bergstra, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1786.
- 127 A. K. Jhingan, W. F. Maier, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1161.
- 128 A. A. Petrov, N. P. Sopov, *Zh. Obshch. Khim.* **1952**, *52*, 890.